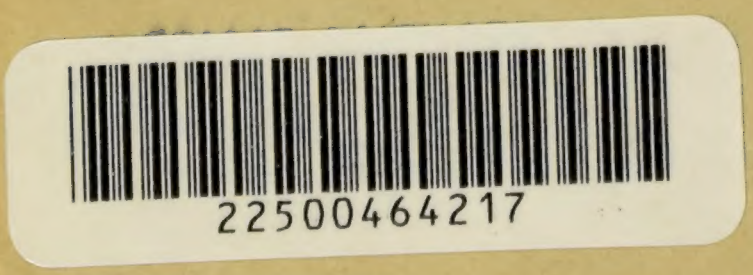
CATALOGUED



Med
K14939

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/b28120309_0002

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

Dr. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRAT

O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG

MIT 95 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

FÜNFTE VERMEHRTE AUFLAGE

ERSTE ABTEILUNG

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1910

CATALOGUED

ANKÜNDIGUNG.

Dies ausführliche Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie ist bestimmt, dem angehenden Pharmazeuten als Anhalt bei den privaten und akademischen Studien, dem praktischen Apotheker und Chemiker als Führer und Ratgeber bei den chemischen Arbeiten zu dienen.

Um diesen Zweck zu erreichen, war der Verfasser bemüht, nicht nur alle die Präparate eingehend zu besprechen, welche eine Anwendung zu Heilzwecken gefunden haben, sondern denselben in gedrängter Kürze, auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung, auch noch eine Erörterung der Eigenschaften usw. von allen den Stoffen hinzuzufügen, die, obschon sie nicht speziell der Pharmazie angehören, doch häufig das Wissen und die Tätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen. Die Berücksichtigung auch dieser Stoffe schien um so mehr angezeigt zu sein, als die Zahl der neueren Arzneimittel, besonders organischer Natur, noch im steten Wachsen begriffen ist, und es sich daher vorläufig jeder Berechnung entzieht, was heute oder morgen plötzlich als Arzneimittel auftauchen kann. Lehrt doch die Erfahrung der letzten Jahre, daß Verbindungen, die früher weder als solche, noch in Gestalt ihrer Derivate irgend ein praktisches Interesse beanspruchen konnten, plötzlich durch ihre, wenn auch nur vorübergehende arzneiliche Anwendung die Aufmerksamkeit des Praktikers auf sich lenkten. Allerdings hat sich ein nicht gerade geringer Teil dieser Präparate nur als Eintagsfliegen erwiesen, indem diese Stoffe ebenso schnell wieder aus der Reihe der zuverlässigen Arzneimittel verschwanden, als versucht wurde, sie in dieselbe einzuführen. Diese, für den praktischen Apotheker häufig recht unerfreuliche Tatsache konnte jedoch nicht ausschließen, daß auch jene Präparate, soweit es sich dabei um einheitliche chemische Verbindungen handelte, in diesem ausführlichen Lehrbuche, wenigstens in gewissem Umfange, eine Erwähnung fanden.

Dieser zweite Band umfaßt den organischen Teil der pharmazeutischen Chemie, und zwar sind in der vorliegenden ersten Hälfte desselben die Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, sowie im Anschluß hieran die Naphtene und einige ihrer Derivate behandelt. In der zweiten, im Druck befindlichen Hälfte des organischen Teiles dieses Lehrbuches sollen die übrigen zyklisch gebundenen Kohlenstoffverbindungen besprochen werden.

Über die Gliederung dieser ersten Abteilung gibt das dem Text vorangestellte Inhaltsverzeichnis Aufschluß.

Wichtigere Beobachtungen, sowie neue gesetzliche Bestimmungen (Weingesetz), welche während des Druckes zur Publikation gelangten, werden in einem Nachtrag Berücksichtigung finden.

Bei der Besprechung der einzelnen Gruppen von organischen Verbindungen ist ein möglichst gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst der Charakter der Gruppe definiert, sodann die allgemeinen Bildungs- und Darstellungsweisen und weiter die allgemeinen Eigenschaften erörtert wurden. Dasselbe gilt für die verschiedenen Verbindungen, welche als Glieder den einzelnen Gruppen angehören, indem übereinstimmend auch bei diesen zunächst das Geschichtliche, sodann das Vorkommen, weiter die Methoden der Darstellung, die Eigenschaften, die Erkennung und schließlich die Prüfung und Wertschätzung derselben erörtert wurde.

Bei den wichtigsten Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch die der quantitativen Bestimmung behandelt, wobei den Methoden der Maßanalyse, der Untersuchung des Harns, der galenischen Präparate, sowie der Nahrungs- und Genußmittel eine besondere Berücksichtigung zuteil geworden ist. Auch von den forensisch-chemischen Arbeiten haben in dem vorliegenden Werke diejenigen eine detaillierte Besprechung gefunden, welche häufiger in der Praxis zur Ausführung gelangen.

Braunschweig, im November 1909.

Friedrich Vieweg und Sohn.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

ERSTE ABTEILUNG

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

Dr. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRAT

O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

FÜNFTE VERMEHRTE AUFLAGE

ERSTE ABTEILUNG

ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT OFFENER KOHLENSTOFFKETTE

MIT 95 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

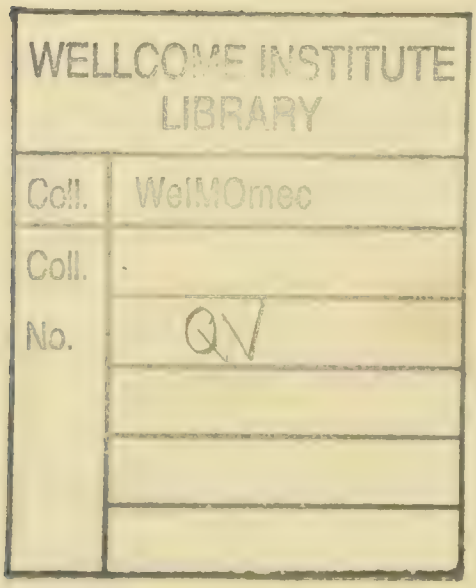
BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1910

UNIVERSITY COLLEGE LONDON

Alle Rechte, namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.



7355

INHALT DES ZWEITEN BANDES.

ERSTE ABTEILUNG.

I. Allgemeiner Teil.

Seite

A. Einleitung 1

B. Allgemeine chemische Beziehungen der organischen Verbindungen 4

Bestandteile der organischen Verbindungen 4

Analyse organischer Verbindungen 4

1. Qualitative Analyse 5

2. Quantitative Analyse 8

Ableitung der Formeln organischer Verbindungen 16

Dampfdichtebestimmung 17

Kryoskopische Methode von Raoult 19

Empirische, rationelle, Konstitutionsformeln 21

Ansichten über die Konstitution organischer Verbindungen . 25

Dualistisches System 26

Radikaltheorie 27

Ätherintheorie 30

Substitutionstheorie 31

Ältere Typentheorie von Dumas 33

Kerntheorie 34

Theorie der Paarlinge 34

Gerhardts Unitartheorie 35

Neuere Typentheorie 36

Theorie der chemischen Struktur 40

Isomerie 52

Strukturisomerie 53

Physikalische Isomerie 54

Geometrische Isomerie (Stereoisomerie) 58

Tautomerie (Pseudomerie) 64

Metamerie 64

Polymerie 65

Homologie und homologe Reihen 66

Allgemeines Verhalten organischer Verbindungen gegen Agenzien 67

Seite

C. Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen . . 73
Volumverhältnisse organischer Verbindungen 73
Schmelzpunkte und Siedepunkte organischer Verbindungen . 75
Optisches Verhalten organischer Verbindungen 80
Brechungsvermögen 80
Zirkularpolarisation 82
Löslichkeit organischer Verbindungen 85
Neutralisations-, Verbrennungswärme 87
Elektrische Leitfähigkeit 88
Dielektrizitätskonstante 89
Farbe der organischen Verbindungen 90
Geruch und Geschmack organischer Verbindungen 92
Nomenklatur 93
Einteilung der organischen Verbindungen 94

II. Spezieller Teil.

A. Organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette . . 94
a) Kohlenwasserstoffe 94
1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe 97
Methan 103
Äthan, Propan, Butan 105
Erdöl 106
Amerikanisches Petroleum 107
Petroleumäther 111
Petroleumbenzin 112
Leuchtpetroleum 114
Paraffin 119
Paraffinum solidum, *Paraffinum liquidum* 125
Vaseline 126
Offizinelles Steinöl 128
Russisches Petroleum 129
Galizisches Petroleum 131
Deutsches Petroleum 131
Indisches Petroleum 132
Mineralschmieröle 132
Schieferöle 135
Ichthyol 135
Thiol 137
Tumenol 137
Thiolinsäure 138
2. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe 138
Äthylen 143
Propylen, Butylen 145
Amylen 145
Pental 146
Ceten, Ceroten, Melen 147

Seite

Leuchtgas 147
Steinkohlenteer 152
3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe 153
Acetylen usw. 155
4. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-4} und C^nH^{2n-6} 158
5. Naphtene (Cykloparaffine) 158
b) Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und der Äthylenreihe 160
Monochlormethan 163
Dichlormethan (Methylenchlorid) 164
Trichlormethan (Chloroform) 165
Tetrachlormethan 173
Monobrommethan 175
Di-, Tribrommethan (Bromoform) 176
Mono-, Dijodmethan 177
Trijodmethan (Jodoform) 178
Dijodoform, Fluoroform 183
Monochloräthan 185
α-Dichloräthan (Äthylidenchlorid) 186
β-Dichloräthan (Äthylenchlorid) 187
Methylchloroform, *Aether anaestheticus* 190
Hexachloräthan 191
Monobromäthan (Bromäthyl) 191
Monojodäthan (Jodäthyl) usw. 193
c) Alkohole 194
1. Einatomige Alkohole 195
Methylalkohol 205
Äthylalkohol 211
Alkoholometrie 224
Nachweis von denaturiertem Spiritus 237
Branntwein 239
Wein 244
Süd- und Süßweine 262
Bier 268
Kumys 273
Gärung, Fäulnis, Verwesung 273
Alkoholische Gärung 276
Milchsäure-, Buttersäuregärung 279
Schleimige Gärung, Fäulnis, Verwesung 280
Propylalkohole 281
Butylalkohole 282
Amylalkohole 283
Hexylalkohole 287
Heptylalkohole, Octylalkohole usw. 288
Cetylalkohol 289
Ceryl-, Melissylalkohol 290
2. Zweiatomige Alkohole 291
Äthylenglycol 294
3. Dreiatomige Alkohole 295
Glycerin 296

Seite

4. Vieratomige Alkohole 306
Erythrit 306
5. Fünfatomige Alkohole 307
Adonit, Arabit (Arabinose) 307
Xylit (Xylose) 308
Rhamnit, Pentosen 309
Isodulcit, Fucose usw. 310
6. Sechsatomige Alkohole 311
Mannit 311
Dulcit, Sorbit 314
7. Sieben- und mehratomige Alkohole 315
Perseït 315
Naphtenalkohole, Inosit 316

d) Mercaptane 318
Sulfonal 320

e) Äther 322
Methyläther, Äthyläther 324
Aether pro narcosi 331
Propyläther usw. 331
Sulfäther 331

f) Aldehyde 333
1. Einfache Aldehyde 333
Formaldehyd 338
Hexamethylentetramin 344
Methylal, Acetaldehyd 346
Paraldehyd 347
Acetal 350
Chloral 351
Chloralhydrat 354
Spiritus aetheris chlorati 358
Chloralamid, Chloralformamid 360
Bromal, Bromalhydrat 361
Butylchloral 362
Butylchloralhydrat 363
2. Doppelaldehyde (Glyoxal, Glyoxalin) 365
Dimethylglyoxim 365

g) Ketone 366
Dimethylketon (Aceton) 370
Methylnonylketon (Rautenöl) 374
Diketone 374
Ringketone 375

h) Organische Säuren 375
1. Einbasische organische Säuren 376
Ameisensäure 381
Spiritus formicarum 387
Tinctura formicarum 388

Seite

Ameisensaure Salze 388
Essigsäure 390
Reine Essigsäure 391
Verdünnte Essigsäure 398
Essig 400
Reiner Essig 406
Roher Holzessig 406
Rektifizierter Holzessig 408
Holzteer 408
Pixol, Pixavon 410
Wacholderholzteer, Birkenholzteer 410
Essigsaure Salze 411
Essigsaures Kalium 412
Liquor kalii acetici 413
Essigsaures Natrium 414
Essigsaures Ammonium 416
Liquor ammonii acetici 416
Essigsaures Lithium, -Wismut, -Calcium 417
Essigsaures Baryum, -Blei 418
Basisch essigsaures Blei 420
Bleiessig 422
Essigsaures Magnesium, -Zink 423
Essigsaures Cadmium usw., -Eisenoxyd 425
Liquor ferri acetici 426
Tinctura ferri acetici Radem. 429
Essigsaures Aluminium 430
Liquor aluminii acetici 431
Essigsaures Uranoxyd 434
Essigsaures Kupfer 435
Tinctura cupri acetici Radem. 436
Basisch essigsaures Kupfer 437
Grünspan 437
Schweinfurter Grün 439
Essigsaures Quecksilberoxydul 440
Essigsaures Quecksilberoxyd 441
Essigsaures Silber 441
Substitutionsprodukte der Essigsäure 441
Monochloressigsäure 442
Dichloressigsäure, Trichloressigsäure 445
Bromessigsäuren 446
Jodessigsäuren 447
Amidoessigsäure 447
Methylamidoessigsäure (Sarkosin) 448
Betaïn 449
Diazoessigsäure, Diamin 451
Propionsäure 451
Halogenpropionsäuren 453
Alanin 453
Serin, Cystin 454
Buttersäuren 457
Normalbuttersäure 457
Isobuttersäure 460

Seite

Valeriansäuren 460
Normale Valeriansäure 460
Isovaleriansäure 461
Methyl-Äthyl-Essigsäure 462
Trimethylessigsäure 463
Offizinelle Valeriansäure 464
Baldriansaures Wismut 468
Baldriansaures Zink 469
Baldriansaures Eisenoxyd usw. 470
Capronsäuren 471
Leucin 472
Önanthylsäuren, Caprylsäuren, Pelargonsäuren 475
Caprinsäuren, Laurinsäure 476
Myristinsäure 477
Palmitinsäure 478
Stearinsäure 479
Arachinsäure 482
Cerotinsäure, Melissinsäure 483
Seifen 484
Medizinische Seife 487
Ölseife 488
Hausseife 489
Stearinseife, Butterseife 494
Toilettenseife 495
Ölsäureseife, Harzseifen 496
Schmierseife 497
Offizinelle Schmierseife, Mollin, Thiosapolpräparate . 499
Wasserglasseife, Opodeldok, Liniment 500
Unlösliche Seifen 500
Pflaster 501
Bleipflaster 502
Bleiweißpflaster, Braunes Pflaster 503

2. Zweibasische Säuren 504
Oxalsäure 507
Nachweis der Oxalsäure 512
Oxalsaure Salze 514
Malonsäure 517
Bernsteinsäuren 518
Äthylenbernsteinsäure 519
Offizinelle Bernsteinsäure 523
Bernsteinsaure Salze 524
Liquor ammonii succinici 525
Asparagin 527
Äthylidenbernsteinsäure 529
Brenzweinsäuren 529
Adipinsäuren 531
Pimelinsäure, Korksäure 532
Azelaïnsäure, Sebacinsäure, Japansäure usw. 533

3. Dreibasische Säuren 534
Tricarballylsäure 534

4. Vierbasische Säuren usw. 534

Seite

5. Alkoholsäuren 535

α) Einbasische und zweiatomige Säuren 536
Glycolsäure 541
Milchsäuren 542
1. Optisch inaktive Äthylidenmilchsäure 543
Milchsaure Salze 550
Milchsaures Wismut, -Calcium usw. 551
Milchsaures Magnesium 552
Milchsaures Zink 553
Milchsaures Eisenoxydul 554
2. Rechts-Äthylidenmilchsäure 557
3. Links-Äthylidenmilchsäure 558
Äthylenmilchsäure 558
Oxybuttersäuren usw. 559

β) Einbasische und dreiatomige Säuren 560
Glyoxalsäure 560
Glycerinsäure 561

γ) Einbasische und vieratomige Säuren 562
Erythroglucinsäure 562

δ) Einbasische und fünfatomige Säuren 563
Arabonsäure, Saccharin 563
Iso-, Meta-Saccharin, Parasaccharin 564

ε) Einbasische und sechsatomige Säuren 564
Gluconsäuren 564
Lactonsäuren, Gulonsäuren usw. 565

ζ) Einbasische und siebenatomige Säuren 566
Dextrose-, Mannose-, Lactose-, Lävulosecarbonsäure . 566

η) Zweibasische und dreiatomige Säuren 566
Tartronsäure 568
Äpfelsäuren 569
1. Links-Äpfelsäure 569
Fumarsäure 570
Maleïnsäure 571
Äpfelsaure Salze 572
Extractum ferri pomati 573
2. Rechts-Äpfelsäure 574
3. Optisch inaktive Äpfelsäure 574
Isoäpfelsäuren 574
Oxypyroweinsäuren usw. 575
Terebinsäure 575
Terpenylsäure 576

ϑ) Zweibasische und vieratomige Säuren 576
Mesoxalsäure 577
Weinsäuren 578
Rechts-Weinsäure 579
Weinsaure Salze 585
Saures weinsaures Kalium 586
Roher Weinstein 586
Gereinigter Weinstein 587
Reiner Weinstein 588

Seite

Neutrales weinsaures Kalium 590
Weinsaures Kalium-Natrium 592
Neutrales weinsaures Natrium 594
Weinsaures Kalium-Ammonium 594
Weinsaures Lithium usw. 595
Weinsaures Antimonyl-Kalium 597
Weinsaures Wismut 600
Weinsaures Boryl-Kalium 601
Borax-Weinstein 601
Eisenweinstein, roher 602
Eisenweinstein, reiner 603
Links-Weinsäure, inaktive Weinsäure 604
Traubensäure 605

ι) Zweibasische und fünfatomige Säuren 607
Aposorbinsäure, Trioxyadipinsäure, Saccharonsäure, Glycuronsäure 607

κ) Zweibasische und sechsatomige Säuren 608
Dioxyweinsäure, Zuckersäuren 608
Metazuckersäure, Schleimsäure 609

λ) Dreibasische und vieratomige Säuren 610
Citronensäure 610
Aconitsäure 613
Citronensaure Salze 619
Wismutcitrat 620
Alkalicitrate 621
Citronensaures Magnesium 622
Magnesium boro-citricum 623
Citronensaures Eisenoxyd 624
Citronensaures Eisenoxyd-Ammonium 625
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd mit citronensaurem Ammonium 626
Ferrum citricum effervescens 627
Agaricin 627
Isocitronensäure, Citarin 628

i) Halogenverbindungen der Säureradikale 631

k) Säureamide 632

l) Säureanhydride 635

m) Äthersäuren und zusammengesetzte Äther 637

1. Äther anorganischer Säuren 638

α) Äther der schwefligen Säure 639
β) Äther der Schwefelsäure 640
γ) Äther der salpetrigen Säure 642
Spiritus aetheris nitrosi 643
Salpetrigsäure-Isoamyläther 646
δ) Äther der Salpetersäure 647
Salpetersäure-Glycerinäther 648
ε) Äther der Phosphorsäuren 650
Glycerinphosphorsäure 651
ζ) Äther der Arsensäure, arsenigen Säure und Borsäure 652

Seite

η) Äther der Kohlensäure 652
Xanthogensaures Kalium 653
ϑ) Äther der Kieselsäure 654
2. Äther organischer Säuren 655
α) Äther einbasischer Säuren und einatomiger Alkohole . 657
Ameisensäure-Äthyläther 657
Essigsäure-Äthyläther 658
Acetessigäther 661
Acetessigäthersynthesen 662
Essigsäure-Isoamyläther 664
Buttersäure-Äthyläther, Isovaleriansäure-Äthyl- und Isoamyläther 665
Kokosäther 666
Walrat 667
Bienenwachs 667
Prüfung des Bienenwachses 669
Pflanzenwachse 673
β) Äther einbasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole 675
γ) Äther einbasischer Säuren und dreiatomiger Alkohole (Glyceride) 676
Fette 678
Untersuchungsmethoden der Fette 681
a) Tierische Fette 686
Rindertalg, Schöpsentalg 686
Rindermark, Butter 687
Butterprüfung 688
Kunstbutter 695
Schweinefett 697
Klauenfett, Lebertran 701
Tran 704
Phosphatide 705
Eieröl, Lecithin 705
b) Pflanzliche Fette 707
Kakaoöl 707
Muskatnußöl 708
Japantalg 709
Pflanzentalge 710
Kokosfett, Kokosnußbutter, Palmfett 711
Lorbeerfett, flüssige Pflanzenfette 712
Untersuchungsmethoden der fetten Öle 713
Mandelöl 715
Olivenöl 716
Rüböl, Senföl, Arachisöl 723
Baumwollensamenöl, Bucheckernöl usw. . . . 724
Leinöl 725
Mohnöl 728
Ricinusöl 729
Floricinöl 731
Solvin 732
Crotonöl 733
Sesamöl 734

Seite

Bromipin, Jodipin 735
Wollfett 735
Lanolin 737
Cholesterin usw. 737
Phytosterin usw. 740
δ) Äther zwei- und dreibasischer Säuren 741
ε) Äther der Alkoholsäuren 742

n) Acrylverbindungen 743

1. Alkohole 744

Vinylalkohol 745
Allylalkohol 746
Allylchlorid, -bromid, -jodid 746
Allyläther, Thioallyläther 747

2. Aldehyde 748

Acroleïn, Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd 748

3. Säuren 749

Acrylsäure, Crotonsäure 751
Angelicasäuren, Methylcrotonsäure 752
Brenzterebinsäuren 753
Hypogaeasäure, Ölsäure 754
Heftpflaster 756
Erucasäure 758
Sorbinsäurereihe 758
Chelidonsäure 761
Meconsäure 762

o) Aminbasen 762

Monamine 763
Methylamin 766
Stovaïn 767
Trimethylamin 768
Phosphine 769
Arsine, Stibine 770
Kakodylsäure 770
Methylarsensäure, Arrhenal 771
Cholin 771
Neurin 774
Diamine 774
Argentamin, Sublamin 775
Piperazin, Lycetol, Lysidin 776
Putrescin, Cadaverin, Neuridin 777
Hydrazine 778
Metallorganische Verbindungen 779

p) Cyanverbindungen 779

Cyanwasserstoff 780
Nachweis des Cyanwasserstoffs 784
Medizinische Blausäure 786
Bittermandelwasser 787
Kirschlorbeerwasser 793
Cyankalium 795

Seite

Cyannatrium 798
Cyanzink 799
Cyankupfer usw. 800
Cyanquecksilber 801
Quecksilberoxycyanid 803
Cyansilber usw. 805
Cyanamid, Dicyandiamidin 806
Nitrile 807
Knallquecksilber 809
Isonitrile 810
Ferrocyankalium 813
Ferrocyanzink 817
Ferrocyaneisen (Berliner Blau) 818
Kaliumferrocyaneisen (lösliches Berliner Blau) 820
Ferricyankalium 821
Nitroprussidverbindungen 824
Cyansäuren, Cyanate 825
Thiocyanverbindungen 827
Rhodankalium 828
Rhodanammonium usw. 830
Thiocyansäureäther 832
Isothiocyansäureäther 833
Löffelkrautöl, Löffelkrautspiritus 835
Allylsenföl 836

q) Amidderivate der Kohlensäure 844

Carbaminsäure 844
Urethane 845
Harnstoff 847
Guanidin 854
Kreatin 855
Kreatinin 857
Arginin 859
Vernin, Ricidin 860

r) Amidderivate der Thiokohlensäure 860

Thiocarbaminsäure, Thioharnstoff 861

s) Harnsäure und deren Derivate 862

Harnsäure 862
Alloxan, Alloxantin, Parabansäure 866
Murexid 867
Allantoin 868
Xanthin 869
Hypoxanthin 872
Guanin 873
Adenin 874
Carnin 875
Xanthinbasen 875
Harn 876
Qualitative Prüfung 878
Quantitative Prüfung 881
Harnsedimente 890
Harnkonkretionen 895

Seite

t) Kohlehydrate 897
Cellulose 901
Pergamentpapier 903
Papierprüfung 907
Rohfaserbestimmung 909
Trinitrocellulose 911
Dinitrocellulose 913
Collodium 914
Hemicellulose 916
Galactosecellulose 917
Stärke 918
Weizenstärke 926
Kartoffelstärke 928
Arrowrootstärke 929
Sago 931
Roggen-, Gersten-, Haferstärke 932
Maisstärke 932
Reisstärke 935
Mehl 936
Kindermehle 939
Brot 941
Stärkeähnliche Stoffe 942
Inulin 943
Irisin, Lävulin 944
Lichenin, Glycogen 945
Gummiarten 947
Arabisches Gummi 948
Kirschgummi 950
Tragant 951
Pflanzenschleime 951
Diacellulose 951
Pectinstoffe 952
Dextrine 953
Käufliches Dextrin 954
Zuckerarten 956
Traubenzucker 961
Nachweis des Traubenzuckers im Harn 969
Mannose 982
Künstliche Zuckerarten 983
Fruchtzucker 984
Invertzucker 986
Honig 987
Rohrzucker 992
Lävulinsäure, Antithermin 999
Kolonialsirup 1007
Milchzucker 1008
Maltose 1013
Isomaltose 1014
Mycose, Stachyose, Melitose 1016
Melezitose, Gentianose 1017
Sorbose, Quercin, Eucalin, Turanose 1018
Heptosen 1018
Perseose, Octosen, Nonosen 1020

I.

ALLGEMEINER TEIL.

A. Einleitung.

Die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welche in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmazie und Medizin in diesem Bande eine eingehende Erörterung finden soll, ist eine unserer jüngeren Wissenschaften, da ihre Entwickelung fast ausschließlich dem 19. Jahrhundert angehört. Zwar kannte man auch vor dieser Zeit eine Anzahl von Verbindungen, welche man nach ihrer Abstammung aus dem Tier- und Pflanzenreiche als organische bezeichnete, jedoch war die Bedeutung, die man jener Bezeichnung zugrunde legte, eine wesentlich andere, als dies gegenwärtig der Fall ist, wo die fortschreitende Wissenschaft die mannigfachen Unterschiede, welche die älteren Forscher zwischen anorganischen und organischen Stoffen aufstellten, als haltlos erwiesen hat.

Die Ansichten, welche die Chemiker am Ende des 18. und noch am Anfange des 19. Jahrhunderts über die Natur der organischen Verbindungen und über die vermeintlichen Unterschiede derselben von den anorganischen Stoffen aufstellten, sind ziemlich mannigfaltiger und dabei häufig einander widersprechender Natur. Während z. B. die einen glaubten, in dem Vorkommen der anorganischen Verbindungen in dem Mineralreiche und in der Abstammung der organischen Stoffe aus dem Tier- und Pflanzenreiche einen durchgreifenden Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen zu beobachten (Lémery u. a.), suchten andere unterscheidende Merkmale zwischen den anorganischen und den organischen Substanzen in der Art und der Anzahl der Elemente zu finden, welche diese Verbindungen zusammensetzen, oder in der einfacheren bzw. komplizierteren Bindung und Gruppierung derselben (Lavoisier u. a.). So verschiedenartig indessen die Ansichten der Chemiker in dieser Beziehung auch waren, und so widersprechend häufig auch die Annahmen derselben in betreff der vermeintlichen Unterschiede zwischen den anorganischen und den organischen Verbindungen lauteten, so machte sich doch bei der überwiegenden Mehrzahl der Forscher der damaligen Zeit die Meinung geltend, daß die organi-

schen Stoffe durch eine besondere, ausschließlich dem lebenden Organismus innewohnende, rätselhafte Kraft, „die Lebenskraft", gebildet und zusammengehalten würden. Hielt man auch die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, daß man diese, durch die Lebenskraft erzeugten organischen Verbindungen durch Einwirkung anorganischer Agentien modifizieren und dieselben zum Teil in neue Verbindungen umwandeln könne, so galt doch die künstliche Darstellung organischer Substanzen aus anorganischem Material, namentlich aus den Elementen — die Synthese derselben — für ebenso unerreichbar, als die Nachahmung jener in der lebenden Natur obwaltenden Lebenskraft.

Auf Grundlage letzterer Anschauungen definierte Berzelius noch im Jahre 1827 die organische Chemie als „die Chemie der Pflanzen- und Tiersubstanzen, oder der Stoffe, die unter dem Einfluß der Lebenskraft gebildet werden", — eine Definition, welche später nur insofern eine Erweiterung erfuhr, als man den organischen Verbindungen auch noch diejenigen Stoffe zuzählte, welche aus jenen Pflanzen- und Tiersubstanzen durch chemische Umsetzungen erhalten werden können.

Letztere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen wurden hinfällig, als es Wöhler im Jahre 1828 gelang, den Harnstoff, welcher bis dahin nur als das Ausscheidungsprodukt des im tierischen Organismus sich vollziehenden Stoffwechsels bekannt war, ohne Mitwirkung des Organismus, nur aus anorganischem Material, und zwar auf rein chemischem Wege, künstlich darzustellen. Da dieser künstliche, ohne jedwede Mitwirkung jener vermeintlichen Lebenskraft erzeugte Harnstoff in allen seinen Eigenschaften mit dem Produkte übereinstimmte, welches der tierische Organismus durch den Harn ausscheidet, so konnte wohl von einem Unterschiede der Kräfte, welche zur Bildung von anorganischen und zur Erzeugung von organischen Substanzen erforderlich sind, nicht gut mehr die Rede sein.

Nach jener epochemachenden ersten künstlichen Darstellung — Synthese — einer organischen Verbindung ist eine so große Zahl organischer Stoffe aus anorganischen Verbindungen bzw. aus den Elementen künstlich dargestellt worden, daß es keinem Zweifel mehr unterliegt, daß die Verbindungen des Pflanzen- und Tierreiches, ebenso wie die organischen Stoffe überhaupt, nicht allein dieselben Elemente enthalten wie die Verbindungen der leblosen Natur, sondern daß auch die organischen Verbindungen denselben Gesetzen gehorchen, welche der Bildung und Umsetzung der anorganischen Stoffe als Grundlage dienen. Sind auch von den in der Natur vorkommenden organischen Stoffen noch ganze Gruppen ihrer Konstitution nach bisher nur noch wenig aufgeklärt und daher noch weit entfernt von ihrer künstlichen Darstellung, so ist doch nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft zu hoffen, daß auch diese dereinst gelingen wird.

Obschon man sich nach jener ersten organischen Synthese bemühte, neue Unterscheidungsmerkmale aufzufinden zwischen den Ver-

bindungen der Mineralchemie, oder den sogenannten anorganischen Stoffen, und den Pflanzen- und Tiersubstanzen, oder den sogenannten organischen Stoffen, so brach sich doch schließlich die Ansicht vollständig Bahn, daß das anscheinend verschiedene Verhalten, welches die organischen Verbindungen im Vergleich mit den anorganischen zeigen, nur auf die Natur desjenigen Elementes zurückzuführen ist, als dessen Verbindungen die organischen Stoffe lediglich zu betrachten sind, nämlich des Kohlenstoffs. Man ist daher übereingekommen, unter Beibehaltung jener althergebrachten Bezeichnung, nur die Verbindungen des Kohlenstoffs zum Gegenstande der organischen Chemie zu machen und letztere somit einfach als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu definieren. Nach dieser modernen Auffassung macht somit die organische Chemie nur einen integrierenden Teil der allgemeinen Chemie aus, welcher bei einem streng systematischen Verfahren innerhalb der letzteren, und zwar naturgemäß beim Kohlenstoff, abgehandelt werden müßte. Da jedoch die Zahl der Kohlenstoffverbindungen einesteils, im Vergleich mit den Verbindungen der übrigen Elemente, eine außerordentlich große ist und infolgedessen ihre theoretische und experimentelle Behandlung eigenartige Methoden verlangt, anderenteils die Kenntnis dieser Kohlenstoffverbindungen bereits einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, daß sie die der Verbindungen der übrigen Grundstoffe bei weitem übertrifft, so pflegt man auch gegenwärtig noch, zur Erleichterung des Studiums, das Gebiet der allgemeinen Chemie aus Zweckmäßigkeitsgründen in zwei Teile zu teilen:

a) einen anorganischen Teil, in welchem der Kohlenstoff selbst, die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, sowie die Metallverbindungen desselben (die Carbide), im Verein mit den übrigen bis jetzt bekannten Elementen und den davon sich ableitenden Verbindungen eine Betrachtung finden (vgl. I. anorgan. Teil, S. 3) und

b) einen organischen Teil, welcher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, mit traditioneller Ausnahme des Kohlenstoffs selbst und der im Vorstehenden gedachten Verbindungen desselben, die sich von den sogenannten anorganischen Verbindungen nur gezwungen trennen lassen, umfaßt.

Die organische Chemie hat als die Lehre von den Verbindungen des Kohlenstoffs jedoch nichts zu tun mit dem Studium der chemischen Vorgänge in dem lebenden Organismus des Tieres oder der Pflanze, oder mit der Erforschung der hierdurch bedingten Lebensprozesse innerhalb desselben. Dieses Studium bildet den Gegenstand der Physiologie bzw. der physiologischen Chemie, welche, je nachdem sie sich mit der Verfolgung der chemischen Metamorphosen des Stoffes in dem lebenden Organismus des Tieres oder der Pflanze beschäftigt, in Tierchemie oder Zoochemie, und in Pflanzenchemie oder Phytochemie zerfällt.

Die organische Chemie beschäftigt sich zurzeit mit den „organisierten“ Stoffen direkt nur so weit, als sich aus denselben einheitliche Verbindungen von rein chemischem Charakter isolieren lassen, obschon es ohne Zweifel auch mit zu ihren Aufgaben gehört, durch entsprechende Untersuchungen nach Möglichkeit zur Erforschung und zum Verständnis der in dem lebenden Organismus sich abwickelnden Vorgänge beizutragen.

B. Allgemeine chemische Beziehungen der organischen Verbindungen.

Bestandteile der organischen Verbindungen.

Der wesentlichste und charakteristischste Bestandteil aller organischen Verbindungen ist gemäß obiger Definition der Kohlenstoff. Neben Kohlenstoff enthalten alle natürlich vorkommenden, ebenso auch der überwiegend größte Teil der künstlich dargestellten organischen Verbindungen als weiteren Bestandteil Wasserstoff. Viele organische Stoffe enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, andere nicht minder zahlreiche auch Stickstoff, und wieder andere auch Schwefel und Phosphor. Da diese sechs Elemente „Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor“ besonders in den organischen Verbindungen vorkommen, welche durch den Organismus des Tieres oder der Pflanze gebildet werden, so bezeichnete man dieselben früher als organische Elemente im engeren Sinne (Lavoisier). Die fortschreitende Wissenschaft hat jedoch gezeigt, daß nicht allein in den in der Natur erzeugten Tier- und Pflanzenstoffen neben jenen sechs Elementen auch noch andere Grundstoffe vorkommen, sondern daß in den auf künstlichem Wege dargestellten organischen Verbindungen sogar ein jedes der bis jetzt bekannten Elemente als integrierender Bestandteil fungieren kann. Der Begriff der organischen Elemente im engeren Sinne ist somit nach der modernen Anschauungsweise hinfällig geworden.

Setzt sich eine organische Verbindung nur aus zwei Arten von Elementen zusammen, so bezeichnete man dieselbe als eine binäre, sind in derselben dagegen drei, vier oder fünf Arten von Grundstoffen miteinander verbunden, so bezeichnete man sie als ternär, quaternär oder quintär.

Analyse organischer Verbindungen.

Da die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so kann es bei dieser Gleichartigkeit der Elementarbestandteile kaum überraschen, daß jene Verbindungen nur in seltenen Fällen sich durch Reaktionen auszeichnen, vermöge deren schon auf qualitativem Wege ihre Natur und Zusammensetzung sicher erkannt werden kann. Behufs

Ermittelung der Zusammensetzung und der chemischen Natur einer organischen Verbindung bedarf es vielmehr in den meisten Fällen einer vollständigen quantitativen Bestimmung der Einzelbestandteile, ja nicht selten noch eines eingehenden Studiums ihrer Derivate oder ihrer Zersetzungsprodukte. Die Methoden der Analyse organischer Stoffe weichen von denen der Mineralsubstanzen mehrfach ab, man hat daher die quantitative Bestimmung, besonders des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs in organischen Stoffen, als organische Elementaranalyse bezeichnet, da letztere es sich zur Aufgabe macht, die organischen Verbindungen hierbei in diejenigen Elemente zu zerlegen, welche sie zusammensetzen, um letztere dann in geeigneter Form zur Wägung zu bringen. Auch bei der Ausführung organischer Analysen hat jedoch, ebenso wie bei derjenigen der Mineralanalysen, der quantitativen Bestimmung stets eine genaue qualitative Ermittelung der Einzelbestandteile vorherzugehen.

Im nachstehenden sollen nur die allgemeinen Prinzipien, auf denen sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse organischer Verbindungen basiert, eine kurze Erläuterung finden, ohne dabei auf die Details der betreffenden Methoden, welche den Gegenstand der größeren Lehrbücher der analytischen Chemie bezüglich Aufgaben des praktischen Unterrichts im Laboratorium bilden, näher einzugehen.

1. Qualitative Analyse.

a) Prüfung auf Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen kennzeichnet sich zunächst dadurch, daß dieselben infolge des Gehaltes an diesem Elemente brennbar sind. Findet die Verbrennung der organischen Verbindungen bei genügendem Zutritt von Sauerstoff statt, so verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid. Mangelt es dagegen hierbei an Sauerstoff, oder ist die obwaltende Temperatur keine genügend hohe, so ist die Verbrennung nur eine unvollständige, und findet infolgedessen eine Schwärzung durch ausgeschiedene Kohle statt. Letztere Eigenschaft zeigen jedoch nur die nicht flüchtigen organischen Verbindungen, wogegen die flüchtigen oder die gasförmigen organischen Stoffe beim einfachen Erhitzen keine Schwärzung erleiden. Bei letzteren Verbindungen läßt sich meist eine Abscheidung der Kohle herbeiführen, wenn man dieselben durch ein glühendes Rohr leitet oder sie in geschlossenen Gefäßen auf hohe Temperaturen erhitzt.

Mischt man organische Verbindungen mit der 20fachen Menge Kupferoxyd oder mit anderen Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben (Quecksilberoxyd, Bleichromat), und erhitzt das Gemenge in einem Glasrohr zum schwachen Glühen, so entwickelt sich infolge der Oxydation des Kohlenstoffs Kohlensäureanhydrid, welches leicht als solches durch Einleiten in Kalk- oder Barytwasser erkannt werden kann (vgl. I. anorgan. Teil, S. 483). Der gleiche Vorgang vollzieht sich, wenn die Dämpfe einer organischen Verbindung über schwach glühendes Kupferoxyd geleitet werden.

b) Prüfung auf Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt der organischen Verbindungen gibt sich stets dadurch zu erkennen, daß dieselben im vollkommen trockenen Zustande, beim schwachen Glühen mit trockenem

Kupferoxyd, Wasserdämpfe entwickeln, welche sich an den kälteren Teilen der hierbei benutzten Apparate als Wasser in Tropfen absetzen.

c) Prüfung auf Sauerstoff. Der Gehalt an Sauerstoff läßt sich in den überwiegend meisten organischen Verbindungen nicht direkt auf qualitativem Wege nachweisen, sondern kann nur indirekt durch die quantitative Bestimmung aller übrigen, gleichzeitig vorhandenen Elemente erschlossen werden.

d) Prüfung auf Stickstoff. Einzelne kohlenstoffreiche, stickstoffhaltige organische Verbindungen (z. B. die Eiweißstoffe) liefern beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak einen Geruch nach angebranntem Horn. Die Entwickelung von Ammoniak tritt in noch stärkerem Maße auf, wenn man die zu prüfenden stickstoffhaltigen Substanzen, gemischt mit Natronhydrat oder zweckmäßiger mit Natronkalk (einem innigen Gemenge von Ätznatron und Calciumhydroxyd siehe S. 13) in einem Reagenzglase schwach glüht.

Ist der Stickstoffgehalt der zu prüfenden organischen Substanz nur ein geringer, oder ist der Stickstoff in Gestalt der Nitrogruppe: NO^2, darin vorhanden, so weist man denselben in empfindlicherer und sicherer Weise durch folgendes, fast allgemein anwendbares Verfahren nach: Man mischt eine kleine Probe (0,01 bis 0,02 g) der zu prüfenden organischen Substanz in einem trockenen Reagenzglase mit etwa der 10fachen Menge metallischen, in dünne Schnitzel geschnittenen Kaliums oder Natriums und erhitzt das Gemenge zum schwachen Glühen. Nach Vollendung der meist unter schwacher Verpuffung eintretenden Reaktion und nach dem vollständigen Verbrennen des angewendeten Kaliums oder Natriums zieht man die Masse vorsichtig mit Wasser aus, filtriert die Lösung, digeriert dieselbe mit etwas Eisenoxydulsulfatlösung, fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung und schließlich Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Nimmt die Mischung hierbei eine blaue Färbung an, oder scheidet sich aus derselben allmählich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ab, so ist hierdurch der Stickstoffgehalt der geprüften Substanz erwiesen.

Letztere Prüfungsmethode basiert auf der Bildung und dem Nachweise von Cyankalium oder Cyannatrium, welche entstehen, wenn stickstoffhaltige, organische Substanzen mit Kalium oder Natrium erhitzt werden (Lassaigne).

Die Diazoverbindungen und andere Substanzen, die den Stickstoff bereits bei niedriger Temperatur vollständig abgeben, liefern die Lassaignesche Reaktion nicht. In solchen, beim Erhitzen häufig verpuffenden, Verbindungen läßt sich die Gegenwart des Stickstoffs zuverlässig nur nach Dumas (s. S. 11) nachweisen [1]).

e) Prüfung auf Schwefel. Ein Gehalt an Schwefel kann in vielen organischen Verbindungen dadurch nachgewiesen werden, daß man dieselben mit etwas schwefelfreiem Ätzkali auf einem Silberblech oder auf einer Silbermünze erhitzt und schließlich die Masse mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Bei Anwesenheit von Schwefel erleidet das Silber durch das gebildete Schwefelkalium eine Schwärzung (Schwefelsilber).

In noch sicherer Weise als durch vorstehende Probe wird der Schwefel in organischen Verbindungen erkannt, wenn man dieselben je mit der zweifachen Menge von reinem, wasserfreiem Natriumcarbonat und reinem

[1]) Die Prüfungsmethode von Castellana, nach welcher die stickstoffhaltige Substanz mit Kaliumcarbonat und Magnesiumpulver erhitzt und das hierdurch gebildete Cyanid alsdann nachgewiesen werden soll, leistet nicht mehr als die Lassaignesche Probe.

Kaliumnitrat innig mischt und das Gemenge in einem Porzellan- oder Silbertiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs glüht. Die Schmelze, welche bei Anwesenheit von Schwefel in dem Untersuchungsobjekt Alkalisulfat enthält, ist behufs Nachweis des letzteren alsdann in Wasser zu lösen, die filtrierte Lösung mit Salzsäure anzusäuern und hierauf mit Chlorbaryum zu prüfen. Zu dem gleichen Zwecke kann, namentlich bei flüchtigen Verbindungen, auch das Verfahren von Carius (s. S. 15) verwendet werden.

Der Schwefelgehalt kann in organischen Verbindungen meist auch durch Erhitzen derselben mit metallischem Kalium oder Natrium (s. oben d.) und Prüfung des filtrierten wässerigen Auszuges der erhaltenen Masse mit frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung: blauviolette Färbung, erkannt werden.

f) Prüfung auf Phosphor. Um Phosphor in organischen Verbindungen nachzuweisen, schmilzt man die zu prüfende Substanz, wie bei der Prüfung auf Schwefel, mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat. Hierbei wird der Phosphor in Alkaliphosphat übergeführt, welches in der wässerigen Lösung der Schmelze, nach dem Ansäuern derselben mit Salpetersäure, durch die geeigneten Reagentien nachzuweisen ist (vgl. I. anorgan. Teil, S. 367). Auch nach dem Verfahren von Carius (s. S. 15) läßt sich der Phosphor in Phosphorsäure verwandeln.

g) Prüfung auf Chlor, Brom, Jod. Das Chlor, Brom und Jod lassen sich in vielen organischen Verbindungen — den Halogensubstitutionsprodukten, in welchen das Halogen direkt an Kohlenstoff gebunden ist — nicht ohne weiteres durch Silbernitrat nachweisen. Letzteres ist erst dann der Fall, wenn die organischen Verbindungen in geeigneter Weise zerstört und die Halogene dabei an ein Metall gebunden werden. Die Ursache hiervon liegt in dem Umstande, daß die halogenhaltigen organischen Verbindungen, in denen das Halogen direkt an Kohlenstoff gebunden ist, beim Auflösen im allgemeinen keine freien Halogenionen, sondern komplexe, halogenhaltige Ionen liefern und infolgedessen nicht direkt auf Silbernitrat reagieren (vgl. I. anorgan. Teil, S. 237). Die Trichloressigsäure: $CCl^3 — CO . OH$, welche 65,14 Proz. Cl enthält, wird z. B. in wässeriger Lösung durch Silbernitrat nicht verändert, da dieselbe beim Auflösen die Ionen

$$H^{\cdot} \text{ und } CCl^3 — CO . O'$$

liefert.

Zum Nachweis des Halogens dient das Verfahren von Carius (s. S. 15), oder man mischt die zu prüfende organische Verbindung innig mit der acht- bis zehnfachen Menge chlorfreien, gebrannten Marmors oder chlorfreien, wasserfreien Natriumcarbonats und glüht das Gemenge einige Zeit schwach im Tiegel. Der Glührückstand, welcher die Halogene gebunden an Calcium bzw. an Natrium enthält, ist in Salpetersäure zu lösen und die filtrierte Lösung alsdann mit Silbernitrat usw. zu prüfen.

Die Anwesenheit von Chlor, Brom oder Jod läßt sich in organischen Verbindungen auch derartig nachweisen, daß man eine Spur derselben mit etwas Kupferoxyd in Berührung bringt, welches sich an der Öse eines Platindrahtes befindet. Führt man alsdann den Platindraht in den Saum einer nicht leuchtenden Flamme ein, so erscheint derselbe vorübergehend blaugrün gefärbt, infolge der Verflüchtigung von gebildetem Chlor-, Brom- oder Jodkupfer (Beilstein).

h) Prüfung auf andere Elemente. Der Nachweis anderer nicht flüchtiger unorganischer Substanzen geschieht in organischen Verbindungen meist durch Untersuchung des Rückstandes — der Asche —, welcher nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Glühen verbleibt. Flüchtige Metalle (Quecksilber, Arsen) lassen sich in organischen Verbindungen nach-

weisen, indem man letztere nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure (s. S. 15) zerstört oder dieselben in Glasröhren erhitzt oder im Sauerstoffstrome in Glasröhren verbrennt. In letzteren Fällen setzt sich das flüchtige Metall, entweder als solches oder in Gestalt seiner Sauerstoffverbindung, an den kälteren Teilen des Glasrohres ab, während es bei der Cariusschen Methode in der Salpetersäure gelöst ist.

2. Quantitative Analyse.

a) Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes einer organischen Verbindung wird meist gleichzeitig in einer Operation ausgeführt. Zu diesem Zwecke verbrennt man in geeigneter Weise eine genau abgewogene Menge des Untersuchungsobjektes (0,2 bis 0,3 g) und führt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid: CO^2, den Wasserstoff in Wasser: H^2O, über. Jedes dieser beiden Verbrennungsprodukte wird alsdann in geeigneten, zuvor genau gewogenen Apparaten aufgefangen, gewogen und schließlich aus den auf diese Weise ermittelten Gewichtsmengen von CO^2 und H^2O die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs selbst berechnet.

Als Verbrennungsmittel wendet man bei der Elementaranalyse gewöhnlich Kupferoxyd an (Liebig), welches bei Glühhitze leicht Sauerstoff abgibt und infolgedessen den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanzen

Fig. 1.

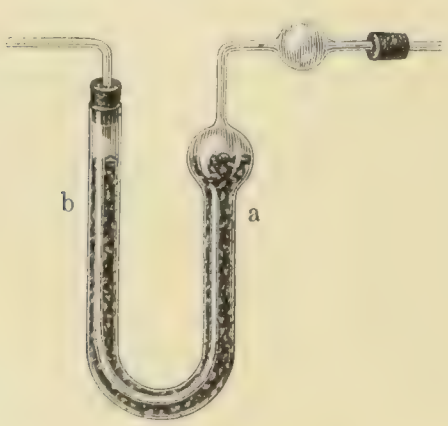
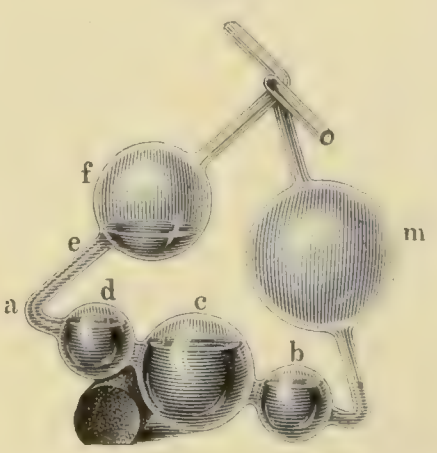


Fig. 2.



zu CO^2 und H^2O oxydiert. Enthält die zu analysierende organische Verbindung Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor, so benutzt man als Verbrennungsmittel, an Stelle von Kupferoxyd, Bleichromat.

Zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers dient ein mit schwach geglühtem, porösem Chlorcalcium gefülltes Rohr — Chlorcalciumrohr —, welches gewöhnlich die durch Fig. 1 illustrierte Form besitzt. Zur Absorption des erzeugten Kohlensäureanhydrids findet starke Kalilauge (1 : 1,5), die sich meist in einem Liebigschen Kugelapparate[1]) (Fig. 2) befindet, Verwendung.

Die Verbrennung selbst gelangt in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase — Verbrennungsrohre —, welches eine Länge von 60 bis 70 cm, eine Weite von 1,2 bis 1,5 cm und die durch Fig. 3 veranschaulichte Form hat, zur Ausführung.

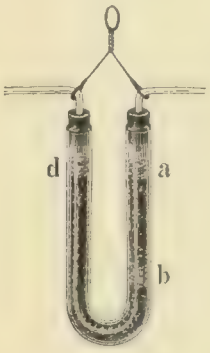
---

[1]) Die zur Absorption des gebildeten Kohlensäureanhydrids bestimmten Apparate haben in neuerer Zeit vielfache Modifikationen erfahren, ohne jedoch hierdurch gegen den Liebigschen Kugelapparat wesentliche Vorteile zu bieten.

Zur Analyse einer organischen Substanz füllt man das vollkommen trockene Verbrennungsrohr zunächst bis *c* (Fig. 3) mit einer etwa 10 cm langen Schicht von gekörntem, frisch ausgeglühtem und im Exsikkator erkaltetem Kupferoxyd, schüttet alsdann auf diese Schicht bis *b* ein inniges, in einem trockenen Mörser bereitetes Gemisch der zu analysierenden, genau abgewogenen organischen Substanz mit trockenem, gepulvertem Kupferoxyd, hierauf folgt bis *a* das Kupferoxyd, welches zum Ausspülen des zur Mischung benutzten Mörsers diente, und schließlich wird der Rest des Rohres, bis etwa 5 cm von der Mündung desselben, noch mit trockenem, gekörntem Kupferoxyd angefüllt. Nachdem weiter das Rohr mit einem Stopfen frisch

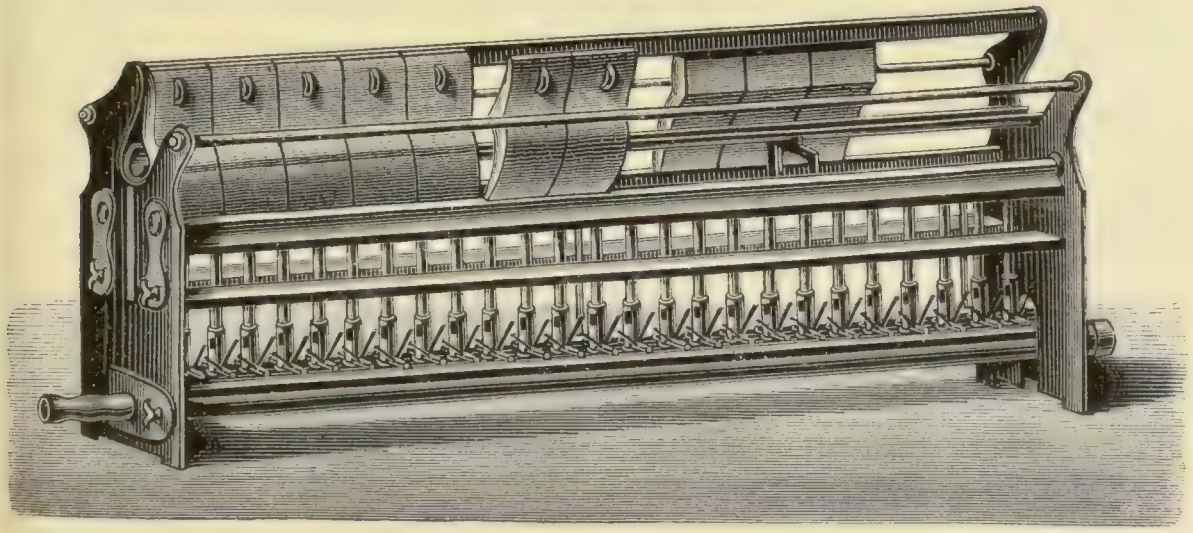
Fig. 3.

Fig. 4.



ausgeglühten Asbestes lose verschlossen ist, paßt man mittels eines Kautschukstopfens den genau gewogenen Chlorcalciumapparat (Fig. 1) in die Mündung des Verbrennungsrohres ein, verbindet letzteren mittels eines Kautschukschlauches mit dem ebenfalls genau gewogenen, mit starker Kalilauge zum Teil gefüllten Kugelapparat (Fig. 2) und diesen noch mit einem gewogenen U-förmigen, mit Ätzkalistückchen gefüllten Rohre (Fig. 4). Letzteres Rohr soll die geringen Mengen von Wasserdampf aufnehmen, welche mit der aus dem Verbrennungsrohr und den Absorptionsapparaten entweichenden

Fig. 5.



Luft aus der Kalilauge entweichen. Dasselbe wird daher mit dem Kugelapparat zusammen gewogen und die beiderseitige Gewichtszunahme nach Beendigung der Verbrennung als CO^2 in Rechnung gebracht.

Das in der angegebenen Weise hergerichtete Verbrennungsrohr wird alsdann in einem besonders konstruierten, durch Gas (Fig. 5 nach Erlenmeyer) zu heizenden Ofen, von vorn nach hinten zu fortschreitend, bis zum schwachen Glühen erhitzt. Das Ende der Verbrennung erkennt man, nachdem die ganze Röhre einige Zeit zum schwachen Glühen erhitzt worden war, daran, daß keine Gasblasen mehr in den Kugelapparat eintreten, sondern die darin befindliche Kalilauge anfängt zurückzusteigen. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt einige Minuten lang trockene, kohlensäurefreie Luft durch den

Apparat, um das in dem Verbrennungsrohre noch zurückgebliebene CO^2 in die Absorptionsapparate überzuführen. Die Analyse ist alsdann beendigt, und man hat nur den Chlorcalciumapparat und die Kaliapparate nach dem Erkalten von neuem zu wägen, um aus der Gewichtszunahme das gebildete Wasser und Kohlensäureanhydrid und hieraus durch Rechnung den Wasserstoff und Kohlenstoff selbst zu ermitteln.

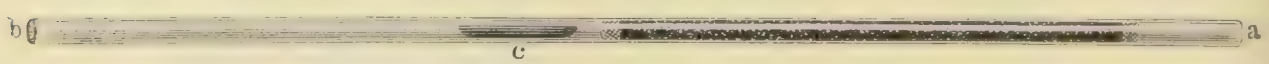
Bei der Analyse schwer verbrennlicher, sehr kohlenstoffreicher organischer Substanzen ist es häufig erforderlich, daß am Schluß der Operation, zur vollständigen Verbrennung, ein Strom von trockenem, kohlensäurefreiem Sauerstoff und schließlich, zur Verdrängung des Sauerstoffs, ein trockener Luftstrom durch das Verbrennungsrohr geleitet wird.

Flüssige organische Verbindungen wägt man in dünnwandigen Glaskügelchen ab (siehe I. anorgan. Teil, S. 268) und bringt diese, nachdem man die Spitze derselben abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhre zum Kupferoxyd, womit letztere in etwa 10 cm langer Schicht beschickt ist, füllt dann das Rohr ganz mit Kupferoxyd und bewirkt schließlich die Verbrennung wie bei den festen Substanzen.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Stoffe muß man in den vorderen Teil des Verbrennungsrohres eine etwa 15 cm lange Schicht von blanken Kupferdrehspänen oder besser blankes, im trockenen Kohlenoxydstrom reduziertes Kupferdrahtnetz bringen, um die bei der Verbrennung etwa gebildeten Oxyde des Stickstoffs zu zersetzen.

An Stelle der im Vorstehenden beschriebenen Methode der Elementaranalyse, welche das unsterbliche Verdienst Liebigs ist, wendet man jetzt

Fig. 6.



meist ein anderes, jedoch auf gleichem Prinzip beruhendes Verfahren an, bei dem die zu analysierenden Substanzen in einem beiderseitig offenen Rohre von etwa 85 cm Länge im Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt werden (Glaser). In letzterem Falle ist das Verbrennungsrohr zu $^1/_3$ bis $^1/_2$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Kupferdrahtnetz beschickt. Vor der Analyse wird diese Kupferoxydschicht in einem trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome zum schwachen Glühen erhitzt, hierauf werden bei *a* (Fig. 6) die Absorptionsapparate angefügt und wird sodann die in einem Schiffchen aus Platin oder Porzellan in gewogener Menge (*c*) befindliche Substanz in das Verbrennungsrohr von (*b*) aus eingeschoben. Die Verbrennung selbst gelangt in einem stetigen, langsamen Strome trockener, kohlensäurefreier Luft zur Ausführung. Gegen Ende derselben leitet man zur vollständigen Verbrennung der zu analysierenden Substanz Sauerstoff und schließlich wieder Luft durch das Verbrennungsrohr. Über die Details der Elementaranalyse nach Liebig-Glaser, welche zurzeit noch die empfehlenswerteste ist, sind die Lehrbücher der analytischen Chemie zu befragen.

Bezüglich der Anwendung von Platinmohr als Oxydationsmittel bei der Elementaranalyse sei auf F. Kopfer, Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 17, S. 1, bezüglich der Elementaranalyse auf nassem Wege auf J. Messinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 21, S. 2910, und auf P. Fritsch, Annal. d. Chemie, Bd. 294, S. 97, bezüglich der vereinfachten, unter Benutzung von platiniertem Quarz als Oxydationsmittel ausführbaren, Elementaranalyse auf M. Dennstedt, Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 41, S. 525 und Chemiker-Zeitung 1905, I, 52, verwiesen.

In jüngster Zeit ist von Heraeus ein elektrischer Verbrennungsofen konstruiert worden, bei dem ein mit dünner Platinfolie umwickeltes Porzellanrohr, welches durch den elektrischen Strom erhitzt wird, als Wärmequelle dient.

b) Bestimmung des Stickstoffs. Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen sind zwei Methoden im Gebrauch. Entweder scheidet man den Stickstoff aus den zu analysierenden Verbindungen als solchen, d. h. im gasförmigen Zustande, ab, mißt sein Volumen und berechnet aus letzterem sein Gewicht — volumetrische oder Dumassche Methode —, oder man führt den Stickstoff in Ammoniak über, bestimmt dieses auf gewichts- oder maßanalytischem Wege und berechnet hieraus die Gewichtsmenge desselben — Methode von Will und Varrentrapp und Methode von Kjeldahl —. Das erstere Verfahren läßt sich auf alle stickstoffhaltigen Verbindungen anwenden, während das zweite, namentlich die Methode von Will-Varrentrapp, bisweilen nur ungenaue Resultate liefert. Letzteres ist besonders bei der Analyse von Azo- und Diazoverbindungen, sowie von Verbindungen der Fall, welche den Stickstoff, in Verbindung mit Sauerstoff, in Gestalt der Nitrogruppe: NO^2, enthalten. Auch bei der Analyse von Alkaloiden bietet die Dumassche Methode größere Sicherheit als die anderen Verfahren.

α) Volumetrische oder Dumassche Methode.

Um den Stickstoff einer organischen Verbindung in den gasförmigen Zustand überzuführen, verbrennt man dieselbe mittels Kupferoxyds in einem Verbrennungsrohre, dessen vorderer Teil mit metallischem Kupfer gefüllt ist, unter Bedingungen, welche die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschließen. Zu diesem Zwecke beschickt man ein etwa 1 m langes, an einem Ende rund zugeschmolzenes Verbrennungsrohr (Fig. 7) von *a* bis *b* in einer Länge von 15 cm mit gepulvertem Natriumbicarbonat, gepulvertem Magnesit oder mit Mangancarbonat, von *b* bis *c* mit gekörntem Kupferoxyd, von *c*

Fig. 7.

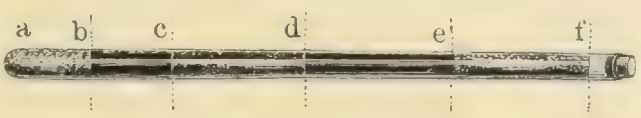
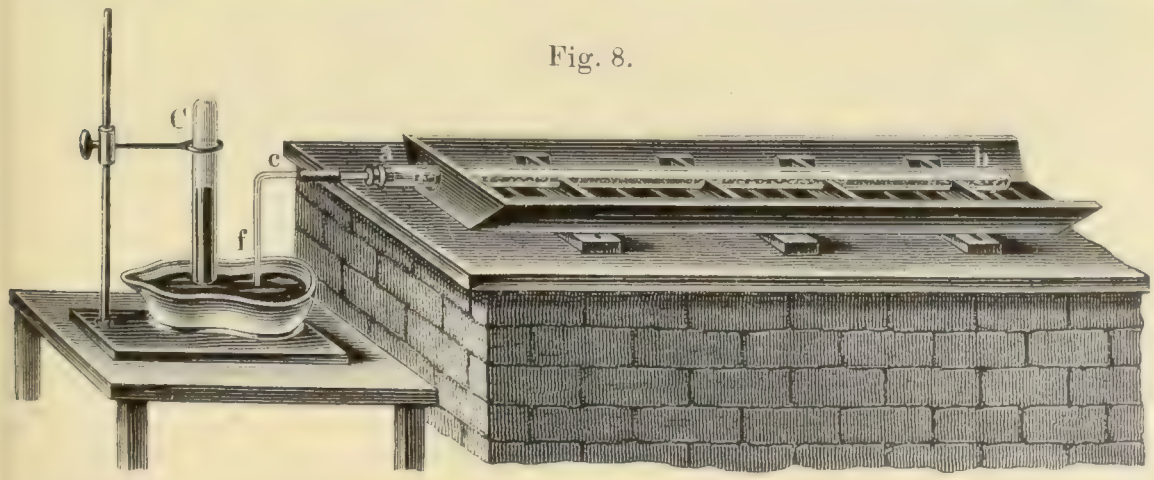


Fig. 8.

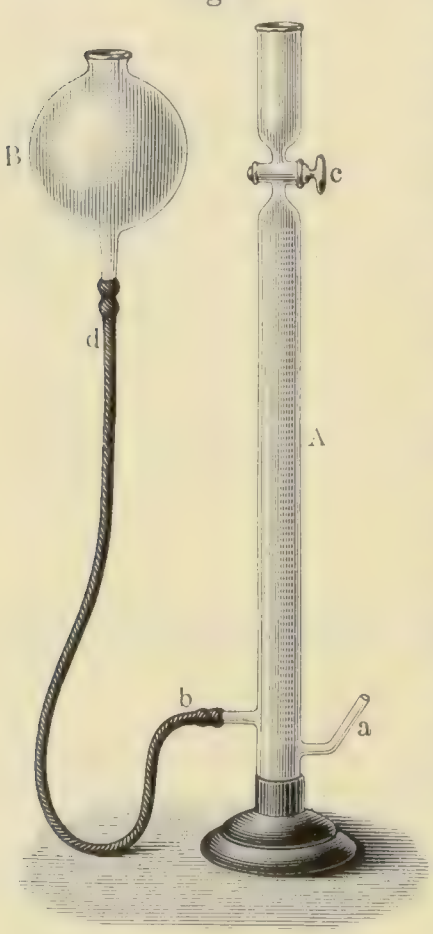


bis *d* mit einem Gemisch von gepulvertem Kupferoxyd mit dem abgewogenen Untersuchungsobjekte (0,3 bis 0,5 g), von *d* bis *e* mit gekörntem Kupferoxyd und schließlich den Rest des Rohres von *e* bis *f* mit Kupferdrehspänen oder besser mit Kupferdrahtnetz.

Das so vorgerichtete Verbrennungsrohr *a b* (Fig. 8) legt man hierauf in einen mit Kohlen (Fig. 8) oder mit Gas (Fig. 5) zu heizenden Verbrennungs-

ofen, verschließt es mit einem durchbohrten, mit einem Gasleitungsrohr versehenen Stopfen, verbindet letzteres mit dem rechtwinkelig gebogenen Rohre *cf* (Fig. 8) und taucht dieses in Quecksilber ein. Nachdem mit Hilfe von Kohlensäureanhydrid, welches durch Erhitzen eines Teils des Natriumbicarbonats, bezüglich des an Stelle dessen angewendeten Magnesits oder Mangancarbonats entwickelt wird, die in dem Verbrennungsapparate enthaltene Luft vollständig ausgetrieben ist, bringt man die Mündung des Gasleitungsrohres unter ein mit Quecksilber gefülltes kalibriertes Rohr *C*, in dessen oberem Teile sich 50 bis 60 ccm konzentrierter Kalilauge befinden, und beginnt alsdann die Verbrennung, indem man das Verbrennungsrohr von vorn nach hinten zu fortschreitend, zum schwachen Glühen erhitzt. Das infolge der Verbrennung gebildete Kohlensäureanhydrid und der gebildete Wasserdampf werden von der in dem Rohre *C* befindlichen Kalilauge absorbiert, der Stickstoff dagegen sammelt sich über letzterer an. Ist die Verbrennung beendet, so führt man die in dem Verbrennungsrohre noch zurückgebliebenen Anteile von Stickstoffgas dadurch in das Meßrohr *C* über, daß man aus dem noch unzersetzten Teile des Natriumbicarbonats, Magnesits oder Mangancarbonats durch Erhitzen eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid herbeiführt.

Fig. 9.



Um das erzeugte Stickstoffgas zu messen, bringt man das Meßrohr *C*, durch Quecksilber abgesperrt, in einen Zylinder mit Wasser, läßt es darin einige Zeit stehen, bis das Gas und das absperrende Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und liest hierauf die Gasmenge an der Cubikcentimeterteilung des Rohres ab, nachdem man letzteres so tief in das Wasser des Zylinders eingesenkt hat, daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich hoch steht. Das Gewicht des so dem Volumen (*V*) nach ermittelten Stickstoffs ergibt sich alsdann, unter Berücksichtigung der Temperatur (*T*), des Barometerstandes (*B*) und der Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur *T* (*t*), als

$$= \frac{V(B-t)}{760\,(1+0{,}003\,665\times T)} \times 0{,}001\,250\,72\text{ g}.$$

Vgl. I. anorgan. Teil, S. 318.

Das Auffangen und das Messen des nach der Dumasschen Stickstoffbestimmungsmethode ausgetriebenen Stickstoffs wird wesentlich vereinfacht, wenn man an Stelle des durch Quecksilber abgesperrten Meßrohres *C* (Fig. 8) den Zulkowskyschen oder den Schiffschen Stickstoffauffangungsapparat benutzt. Bei dem Schiffschen Apparate (Fig. 9) ist der untere Teil des Meßrohres *A* bis über das zur Aufnahme des entwickelten Stickstoffs bestimmte Ansatzrohr *a* mit Quecksilber, der übrige Teil desselben mit starker, luftfreier Kalilauge gefüllt. Ebenso ist das mittels eines langen Kautschukschlauches bei *b* befestigte Gefäß *B* so weit mit Kalilauge gefüllt, daß es noch Lauge enthält, wenn es über *c* hinaus gehoben wird. Der Hahn *c* ist erst dann zum Auffangen des Stickstoffs zu schließen, wenn die bei *a* aus dem damit in Verbindung stehenden Verbrennungsrohre eintretenden Gas-

blasen vollständig von der Kalilauge absorbiert werden. Vor dem Ablesen des Stickstoffvolumens ist durch Senken der Kugel B in A und B ein gleich hohes Flüssigkeitsniveau herzustellen.

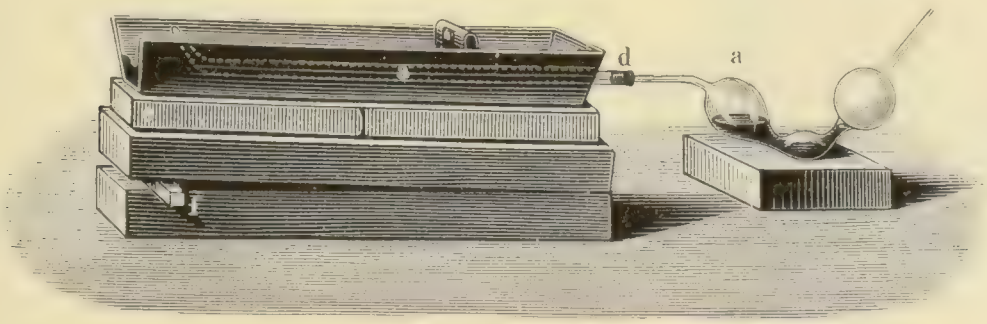
β) Methode von Will und Varrentrapp.

Die Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp gründet sich auf die bereits S. 6 erwähnte Überführung des Stickstoffs stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Ammoniak durch Glühen derselben mit Ätznatron oder mit Natronkalk[1]). Der zur Ammoniakbildung erforderliche Wasserstoff wird hierbei entweder von der zu analysierenden organischen Substanz selbst, oder von dem Hydroxylwasserstoff des angewandten Alkalis geliefert.

Fig. 10.

Zur Ausführung einer derartigen Stickstoffbestimmung beschickt man ein etwa 45 bis 50 cm langes, an einem Ende in eine Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr (Fig. 10) bis c mit gekörntem Natronkalk, von c bis b mit einem Gemisch von gepulvertem Natronkalk mit dem abgewogenen Untersuchungsobjekte (0,2 bis 0,5 g), von b bis a mit dem Natronkalke, welcher zum Ausspülen des zur Mischung benutzten Mörsers diente, und den Rest des Rohres, bis etwa 5 cm von der Mündung desselben, mit gekörntem Natronkalk. Nachdem das Rohr noch mit einem Asbestpfropfen lose verschlossen ist, paßt man in die Mündung desselben mittels eines durchbohrten Korkes einen mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat a (Fig. 11) ein und erhitzt alsdann das Rohr, von vorn nach hinten zu fortschreitend, in einem Verbrennungsofen zum schwachen Glühen. Ist die Verbrennung beendet, so bricht man die Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt durch den Apparat etwas Luft, um sämtliches Ammoniak in den Kugelapparat überzuführen. Das auf diese Weise in a (Fig. 11) gebildete Chlorammonium

Fig. 11.



wird durch Eindampfen mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid verwandelt, letzteres durch Glühen in Platin übergeführt (vgl. I. anorgan. Teil, S. 305) und aus diesem der Stickstoff berechnet:

$$\begin{matrix} \text{Pt} & : & 2\,\text{N} & = & \text{gef. Menge Pt} & : & x. \\ (194{,}8) & & (28) & & & & \end{matrix}$$

An Stelle dieses gewichtsanalytischen Verfahrens der Bestimmung des Ammoniaks pflegt meist die Methode der maßanalytischen Bestimmung desselben (siehe I. anorgan. Teil, S. 305 u. f.) zur Anwendung zu gelangen. In letzterem Falle fängt man das entwickelte Ammoniak in 20 ccm Normal-

[1]) Natronkalk, welcher längere Zeit aufbewahrt worden ist, muß vor dem Gebrauch von neuem ausgeglüht werden (vgl. I. anorgan. Teil, S. 690).

salzsäure auf, welche man in den Kugelapparat einfließen läßt, titriert die nicht gesättigte Säure mit Normalkalilauge bzw. $^1/_{10}$-Normalkalilauge zurück, findet so aus der Differenz die zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks wirklich erforderlich gewesene Menge Salzsäure und hieraus die Menge des gebildeten Ammoniaks selbst bzw. die demselben entsprechende Menge Stickstoff.

γ) Methode von Kjeldahl.

Die Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl, welche gegenwärtig wegen ihrer einfachen Ausführung an Stelle der Will-Varrentrappschen Methode, namentlich für die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln, sowie in Nahrungs- und Genußmitteln, angewendet wird, beruht darauf, daß der Stickstoff in der Mehrzahl der organischen Verbindungen [1]) durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat in Ammoniak übergeführt wird.

Fig. 12.

Zur Ausführung dieser Bestimmung übergießt man in einem etwa 300 ccm fassenden, aus Kaliglas gefertigten, langhalsigen Rundkolben 0,2 bis 2 g der zu analysierenden Substanz (je nach der Größe des Stickstoffgehaltes) mit 10 bis 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen reiner konzentrierter Schwefelsäure und stark rauchender, ammoniakfreier Schwefelsäure [2]), verschließt den Kolben mit einem kleinen Trichter und erhitzt ihn in schräger Stellung auf dem Drahtnetze, und zwar anfänglich gelinde, dann etwas stärker und zuletzt bis zum schwachen Sieden der Säure. Der Inhalt des Kolbens nimmt gewöhnlich zunächst eine teerartige Beschaffenheit an, allmählich tritt unter schwachem Stoßen vollständige Lösung der Substanz ein. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so führen die an den Wandungen des Kolbens verdichteten Schwefelsäuredämpfe die verspritzten kohligen Partikelchen in die Flüssigkeit zurück. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit eine blaßgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf entfernt man den Kolben vom Feuer und trägt gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in die heiße Flüssigkeit ein. Unter lebhafter Reaktion wird hierdurch die Flüssigkeit alsbald entfärbt bzw. bei weiterem Zusatz grün gefärbt. Hierauf läßt man erkalten,

---

[1]) Organische Verbindungen, die die NO^2-Gruppe enthalten, ebenso Nitrate, geben hierbei nur einen Teil des Stickstoffs als Ammoniak ab.

[2]) An Stelle obigen Säuregemisches läßt sich mit Vorteil ein Gemisch aus reiner konzentrierter Schwefelsäure und gepulvertem Kaliumsulfat verwenden. In diesem Falle erhitzt man die zu analysierende Substanz mit 20 ccm reiner Schwefelsäure kurze Zeit (bis die erste heftige Einwirkung vorüber ist), fügt dann 15 bis 18 g gepulverten reinen Kaliumsulfats zu und setzt dann das Erhitzen, wie oben angegeben, fort, bis die Flüssigkeit eine blaßgelbe Farbe angenommen hat.

gießt dann die Flüssigkeit in einen etwa 750 ccm fassenden Destillationskolben (Fig. 12), welcher etwas Wasser enthält, spült mit Wasser nach und unterschichtet die erkaltete Mischung mit einer zur Übersättigung genügenden Menge starker Natronlauge (auf je 10 ccm obiger Schwefelsäure 25 ccm Natronlauge 1 : 1 bereitet). Nachdem hierauf der Destillationskolben am besten durch ein Stutzersches Kugelrohr mit einem Kühler, dessen Kühlrohr in verdünnte Salzsäure eintaucht, in Verbindung gebracht ist, werde der Kolbeninhalt durch vorsichtiges Umschwenken gemischt und das etwa 250 ccm betragende Liquidum der Destillation unterworfen. Die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe werden in der vorgelegten Salzsäure oder Normalsalzsäure, je nachdem das gebildete Ammoniak gewichts- oder maßanalytisch bestimmt werden soll (vgl. I. anorgan. Teil, S. 305 u. f.), aufgefangen. Um das Stoßen der etwa bis zur Hälfte abzudestillierenden alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, setze man einige sehr kleine Zinkstückchen zu.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die zu analysierende stickstoffhaltige Substanz wird wesentlich beschleunigt, wenn man dem zu erhitzenden Gemisch etwa 0,5 g gepulvertes Kupfersulfat, oder 0,5 g metallisches Quecksilber bzw. 0,6 g Quecksilberoxyd, oder drei bis vier Tropfen Platinchloridlösung zusetzt. Bei Anwendung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd ist jedoch dieses Metall vor dem Abdestillieren des Ammoniaks durch Zusatz von etwas Schwefelkaliumlösung erst in Schwefelmetall zu verwandeln.

Das anzuwendende Schwefelsäuregemisch muß frei von Ammoniak sein. Um letzteres zu konstatieren, behandle man 1 g Zucker mit 10 bis 20 ccm des Schwefelsäuregemisches und mit Kaliumpermanganat, wie oben angegeben ist, destilliere dann mit Natronlauge und unterwerfe die vorgelegte Normalsalzsäure der Titration.

c) Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Um den Gehalt an Schwefel oder an Phosphor in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, schmilzt man eine abgewogene Menge derselben, entsprechend der qualitativen Prüfung (s. S. 6 u. f.), mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, und bestimmt in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze die gebildete Schwefelsäure bzw. die erzeugte Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden der quantitativen Analyse.

An Stelle obigen Schmelzverfahrens wendet man auch häufig zur quantitativen Bestimmung von Schwefel oder Phosphor die Methode der Oxydation mittels starker Salpetersäure (Methode von Carius) an. Zu diesem Zwecke erhitzt man die zu analysierende, in kleinen, mit Glasstopfen versehenen Gläschen abgewogene Substanz in zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren mit 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50 4 bis 6 Stunden auf 200 bis 250° und führt hierdurch den Schwefel in Schwefelsäure, den Phosphor in Phosphorsäure über.

d) Bestimmung von Chlor, Brom, Jod. Die quantitative Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen wird entweder entsprechend dem qualitativen Nachweise derselben (Glühen mit Ätzkalk oder mit Natriumcarbonat) zur Ausführung gebracht, oder man erhitzt nach Carius (s. oben) eine abgewogene Menge des Untersuchungsobjektes in starkwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50 unter Zusatz von gepulvertem Silbernitrat 4 bis 6 Stunden auf 200 bis 220° und bringt das gebildete Chlor-, Brom- oder Jodsilber alsdann zur Wägung.

e) Bestimmung des Sauerstoffs. Der Sauerstoffgehalt der organischen Verbindungen wird gewöhnlich auf indirektem Wege bestimmt, indem man die in 100 Gewichtsteilen der zu analysierenden Substanz enthaltenen

Mengen aller anderen Elemente bestimmt und alsdann das an 100 Fehlende als Sauerstoff in Rechnung bringt.

Ableitung der Formeln organischer Verbindungen aus den Resultaten der Analysen.

Behufs Ableitung der Formel berechnet man die durch die Elementaranalyse ermittelten Zahlen zunächst auf 100 Tle. und aus diesen Prozentzahlen alsdann das Verhältnis, in welchem die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffatome usw. zueinander in der analysierten Verbindung stehen. Zu letzterem Zwecke dividiert man die ermittelten Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, reduziert die hierbei sich ergebenden Quotienten auf möglichst einfache ganze Zahlen und gelangt auf diese Weise zu einer Formel, welche die einfachsten atomistischen Verhältnisse des analysierten Stoffes angibt.

Hat man z. B. bei der Analyse der Essigsäure in Prozenten gefunden:

Kohlenstoff	39,80
Wasserstoff	6,80
Sauerstoff	53,40
	100,00

so ergeben sich die Quotienten: $\frac{39,80}{12} = 3,317$; $\frac{6,80}{1} = 6,80$ und $\frac{53,40}{16} = 3,337$ und aus letzteren die Verhältniszahlen 1 : 2,05 : 1,006, oder in ganzen Zahlen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler 1 : 2 : 1. Die atomistische Verhältnisformel der Essigsäure lautet somit in einfachster Form: CH^2O.

Die auf diese Weise ermittelte Formel gibt jedoch nur das einfachste atomistische Verhältnis an, in welchem der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff miteinander in der Essigsäure verbunden sind, sie läßt es aber unentschieden, ob dieses einfachste Verhältnis auch tatsächlich der Molekulargröße der Essigsäure entspricht, da auch Verbindungen von der Formel $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^3$, $C^4H^8O^4$ usw. nicht nur die gleiche prozentische Zusammensetzung haben, wie der Stoff von der Formel CH^2O, sondern auch dem gleichen atomistischen Verhältnis von 1 : 2 : 1 entsprechen. Die Analyse läßt somit eine Wahl zwischen einer größeren Anzahl von Formeln, welche das gleiche atomistische Verhältnis ausdrücken.

Die chemischen Formeln organischer Verbindungen sollen jedoch nicht nur der Ausdruck sein der prozentischen Zusammensetzung und des einfachsten Atomverhältnisses der elementaren Einzelbestandteile, sondern sie sollen gleichzeitig auch angeben, entsprechend den Formeln der anorganischen zusammengesetzten Stoffe, welche atomistische Zusammensetzung ein Molekül derselben besitzt. Es ist also mit der Ermittelung der prozentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung und des dadurch bedingten Atomverhältnisses innerhalb derselben die Aufgabe der Analyse noch nicht abgeschlossen, die eigentliche Formel — die atomistische Molekularformel — der analysierten Verbindung mithin noch nicht ermittelt, hierzu bedarf es noch der Erforschung der Molekulargröße, d. h. der Ausmittelung der relativen Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, welche in einem Molekül der analysierten Verbindung enthalten sind. Um die Molekulargröße einer organischen Verbindung zu ermitteln, kann man sich, je nach dem chemischen Charakter derselben, verschiedener Methoden bedienen. Ist der analysierte Stoff z. B. eine Säure

so verwandelt man dieselbe in ein Salz (am geeignetsten in das Silbersalz), unterwirft letzteres der Analyse und berechnet aus den hierbei ermittelten Zahlen die Molekularformel.

Hat z. B. das Silbersalz der Essigsäure bei der Analyse folgende prozentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	14,3
Wasserstoff	1,9
Silber	64,7
Sauerstoff	19,1
	100,00

so berechnen sich hieraus die Quotienten $\frac{14,3}{12} = 1,192$; $\frac{1,9}{1} = 1,90$; $\frac{64,7}{108} = 0,599$ und $\frac{19,1}{16} = 1,194$ und aus letzteren die Atomverhältniszahlen 1,192 : 1,90 : 0,599 : 1,194, oder in ganzen Zahlen, mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler, als 2 : 3 : 1 : 2. Die einfachste Molekularformel für das Silberacetat ist somit $C^2H^3AgO^2$, die der Essigsäure, von der sich das Silberacetat durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Atom des einwertigen Silbers ableitet, also $C^2H^4O^2$, d. h. das Doppelte der oben ermittelten Formel. Da sich letztere Formel auch durch die Analyse anderer Abkömmlinge der Essigsäure bestätigt, so ist dieselbe als die Molekularformel der Essigsäure anzunehmen.

In ähnlicher Weise ermittelt man auch die Molekularformeln organischer Basen, indem man dieselben sowohl für sich, als auch in Gestalt ihrer neutralen Salze oder ihrer Gold- oder Platindoppelsalze der Analyse unterwirft. Bei indifferenten organischen Stoffen, d. h. bei solchen, die weder saure, noch basische Eigenschaften besitzen, sucht man die Molekularformel dadurch festzustellen, daß man ihre Halogensubstitutionsprodukte (Abkömmlinge, in denen der ursprünglich vorhandene Wasserstoff teilweise durch Halogenatome ersetzt ist) der Analyse unterwirft, oder daß man dieselben in Verbindungen von bekannter Molekularformel überführt oder sie in solche zerlegt.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich bedient man sich zur Ermittelung der Molekularformel der Bestimmung des spez. Gew. derselben in Dampfform — der Bestimmung der Dampfdichte —. Letztere Methode basiert auf dem Avogadroschen oder Ampèreschen Gesetze, nach welchem die Moleküle dampfförmiger Stoffe unter gleichen physikalischen Bedingungen einen gleichen Raum einnehmen, oder die Molekularvolume dieser Stoffe gleich groß sind. Da nun das Molekularvolum dampfförmiger Stoffe = 2 ist, d. h. der Raum, welchen die Moleküle in Dampfform einnehmen, gleich dem von 2 Atomen Wasserstoff ist (vgl. I. anorgan. Teil, S. 86), so braucht man die bei der Bestimmung des spez. Gew. einer flüchtigen Verbindung in Dampfform ermittelte Verhältniszahl (H = 1) nur mit 2 zu multiplizieren, um das Molekulargewicht derselben zu finden.

Hat man z. B. das spez. Gew. des Benzoldampfes als 39,1 (H = 1) gefunden, d. h. ermittelt, daß derselbe unter gleichen physikalischen Bedingungen 39,1 mal schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff, so beträgt das Molekulargewicht dieser Verbindung $2 \times 39,1 = 78,2$. Kennt man nun durch die Elementaranalyse die prozentische Zusammensetzung des Benzols, so läßt sich auch leicht berechnen, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff in 78,2 Gewichtsteilen desselben enthalten ist. Hat man z. B. ermittelt, daß in 100 Teilen Benzol enthalten sind:

Kohlenstoff:	92,3
Wasserstoff:	7,7
	100,0

so enthalten 78,2 Tle. Benzol: $\frac{92{,}3 \times 78{,}2}{100} = 72{,}18$ Tle. Kohlenstoff und $\frac{7{,}7 \times 78{,}2}{100} = 6{,}02$ Tle. Wasserstoff. Aus letzteren Zahlen ergeben sich die Quotienten $\frac{72{,}18}{12} = 6{,}015$ und $\frac{6{,}02}{1} = 6{,}02$, welche zu der Molekularformel C^6H^6 führen.

Die Bestimmung der Dampfdichte wird nach zwei verschiedenen Methoden zur Ausführung gebracht. Nach der einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, welcher in einem Glasgefäße von bekanntem Inhalte enthalten ist (Dumassche Methode), nach der anderen mißt man das Volum des Dampfes, welches eine gegebene Gewichtsmenge der zu bestimmenden Substanz in Dampfform einnimmt (Methoden von Gay-Lussac, A. W. Hofmann, V. Meyer). Das spez. Gew. in Dampfform — die Dampfdichte — ergibt sich alsdann, indem man durch Rechnung oder durch den Versuch das Gewicht eines gleichen Volums Wasserstoff unter demselben Drucke und bei der gleichen Temperatur ermittelt und das direkt gefundene Gewicht des Dampfes der untersuchten Verbindung durch letzteres dividiert.

Über die Einzelheiten der verschiedenen Methoden der Dampfdichtebestimmung sind die Lehrbücher der Physik usw. zu befragen. Im nachstehenden soll nur das verhältnismäßig leicht ausführbare Verfahren von V. Meyer (Ber. d. chem. Ges. 1878, S. 2253) kurz erörtert werden.

Nach dem Verfahren von V. Meyer wird eine gewogene Menge Substanz vergast und das gebildete Volum Dampf durch das Volum Luft gemessen, welches jener Dampf verdrängt. Zur Ausführung dieser Bestimmung bringt man das mit Stopfen verschlossene Gefäß *b* (Fig. 13), auf dessen Boden sich etwas Asbest oder Quecksilber befindet, in den langhalsigen Glaskolben *c*, in welchem eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt höher liegt, als derjenige der zu untersuchenden Substanz, zum Sieden erhitzt wird. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Thymol (230°), Benzoësäure-Amyläther (261°), Diphenylamin (310°) usw. Das Gasentbindungsrohr *af* taucht hierbei in die mit Wasser gefüllte Wanne *g* ein. Sobald die Temperatur des Apparates konstant geworden ist, mithin keine Luftblasen mehr aus demselben austreten, stülpt man das mit Wasser gefüllte, graduierte Rohr über die Mündung des Gasentbindungsrohres (*f*), lüftet alsdann den Stopfen und läßt die in einem kleinen Gläschen abgewogene Substanz hineinfallen. Hierauf verschließt man sofort wieder und sammelt die durch den gebildeten Dampf verdrängte Luft in dem Meßrohre auf. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, bringt man die Meßröhre in einen mit Wasser gefüllten Zylinder, so daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich hoch steht. Man liest dann das Luftvolum ab, notiert den Barometerstand und die Temperatur des Wassers und berechnet dann die Dampfdichte.

Bemerkenswert ist für obiges Verfahren, daß bei demselben weder der Inhalt des Gefäßes, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt, da das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird.

Die Berechnung der Dampfdichte (Luft = 1) geschieht nach der Formel:

$$D = \frac{S \times 760\ (1 + 0{,}003\,665\,t)}{(B - w)\ V \times 0{,}001\,293}$$

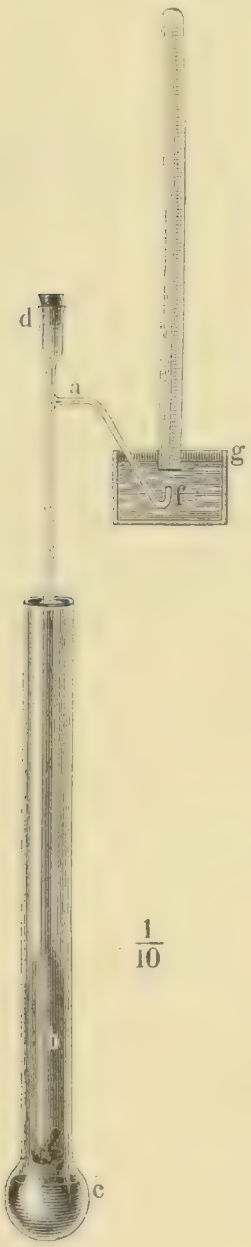
oder nach Zusammenziehung der Konstanten:

$$D = \frac{S\,(1 + 0{,}003\,665 \times t) \times 587\,780}{(B - w)\,V} \quad \text{oder} \quad M = 28{,}88 \times D.$$

D = Dampfdichte (Luft = 1), S = Gewicht der angewendeten Substanz, t = Temperatur des Wassers, B = Barometerstand, auf 0^0 reduziert, w = Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t, V = Volum der Luft, 0,001293 = Gewicht von 1 ccm Luft, M = Molekulargewicht.

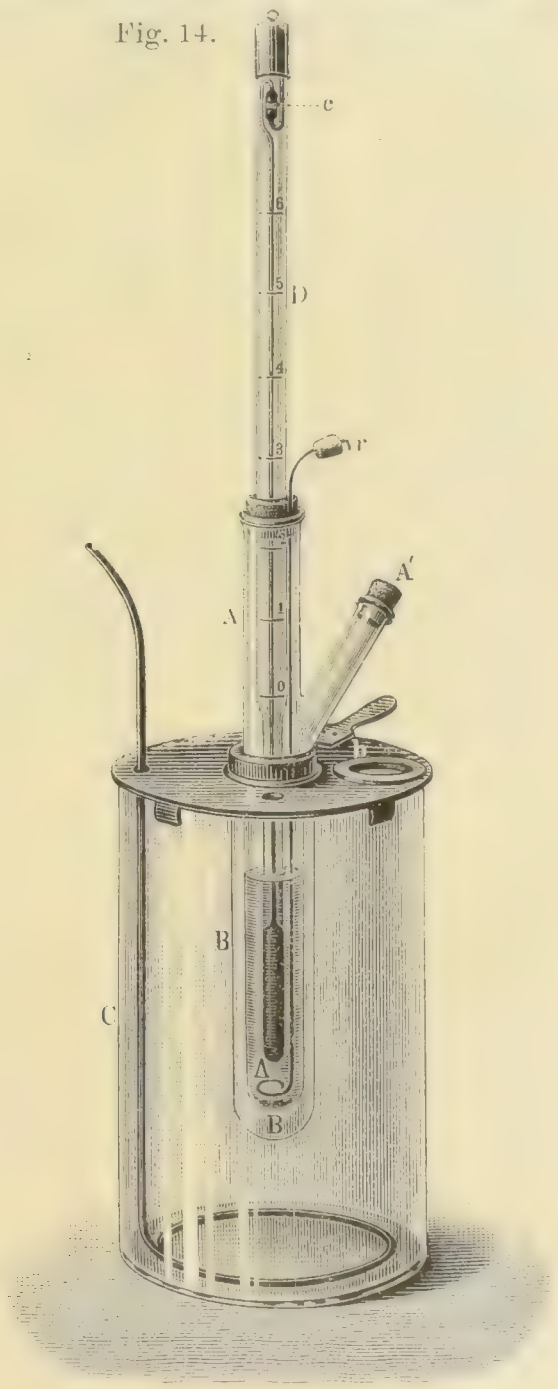
Handelt es sich bei der Molekulargrößebestimmung nur darum, zwischen irgend einer Formel und einem Multiplum derselben zu entscheiden, so läßt

Fig. 13.



$\frac{1}{10}$

Fig. 14.



sich hierzu, namentlich wenn sich die Dampfdichtebestimmung als unausführbar erweist, die kryoskopische Methode von Raoult verwenden. Jede Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes bewirkt eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes des lösenden Mediums, und zwar ist diese Erniedrigung „Depression“ innerhalb gewisser Grenzen direkt proportional der Menge des gelösten Stoffes, umgekehrt proportional der Menge

des Lösungsmittels. Die Depression ist ferner abhängig von der Molekulargröße der aufgelösten Substanz, so daß z. B. 1 g Methylalkohol: $CH^3.OH$, eine stärkere Erniedrigung des Erstarrungspunktes in 100 g eines Lösungsmittels hervorruft, als dies unter den gleichen Bedingungen bei 1 g Amylalkohol: $C^5H^{11}.OH$, der Fall ist. Dagegen zeigen Lösungen verschiedener Substanzen, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, daß dieselben im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen — äquimolekulare Lösungen — gleiche Erstarrungspunkte: Raoultsches Gesetz.

Bezeichnet man mit C die Depression, welche durch P Gramm Substanz in L Gramm Lösungsmittel hervorgebracht wird, mit A dieselbe Größe für 1 g Substanz und 100 g Lösungsmittel, so ergibt sich

$$A = \frac{C \,.\, L}{P \,.\, 100}.$$

Multipliziert man A (den Depressionskoeffizienten für 1 g der betreffenden Substanz für 100 g des betreffenden Lösungsmittels) mit dem Molekulargewicht M der gelösten Substanz, so ergibt sich die molekulare Depression: T, als:

$$M \,.\, A = T.$$

A und T ändern sich für jeden Stoff mit der Natur des Lösungsmittels, dagegen besitzt T nach dem Raoultschen Gesetz (s. oben) einen konstanten oder annähernd konstanten Wert für große Klassen chemisch analog zusammengesetzter Stoffe, bei Anwendung desselben Lösungsmittels, oder mit anderen Worten, Verbindungen von analoger chemischer Konstitution haben gleiche Molekulardepression. Besonders konstant ist der Wert T bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, indem derselbe für alle bisher untersuchten Stoffe 39,0 ist. Das gesuchte Molekulargewicht M eines Stoffes ergibt sich bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel somit als:

$$M = \frac{39}{A}.$$

Für Benzol als Lösungsmittel ist die Konstante $T = 51$, für Phenol $= 72$, für Urethan $= 51$, für Wasser $= 18{,}5$.

Das Raoultsche Verfahren der Molekulargrößebestimmung auf kryoskopischem Wege ist mit Sicherheit jedoch nur bei chemisch indifferenten oder wenig chemisch aktiven Substanzen anwendbar; die starken organischen Säuren, die Basen, die Salze, überhaupt alle Elektrolyte, bilden Ausnahmen von obigen Gesetzmäßigkeiten.

Zur Erzielung zuverlässiger Resultate ist es ferner erforderlich, die Gefrierpunktsdepression bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen und dabei zu konstatieren, ob zwischen Depression und Konzentration annähernde Proportionalität obwaltet.

Zur Ausführung der Raoultschen Molekulargrößebestimmung bedient man sich gewöhnlich des von E. Beckmann konstruierten Apparates (Fig. 14). Ein starkwandiges, 2 bis 3 cm weites, mit seitlichem Stutzen A' versehenes Glasgefäß A wird mit 15 bis 20 g des Lösungsmittels (bis auf 0,01 g genau gewogen) beschickt und mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein sehr genaues, in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer D und ein aus einem dicken Platindraht r bestehender Rührer eingepaßt ist. Der untere Teil dieses Glasgefäßes A ist durch einen Kork in ein weites Reagensglas B eingesenkt, welches leer bleibt und daher als Luftbad zum langsameren Ausgleich der Temperaturen dient. Das Ganze wird in ein mit Blechdeckel bedecktes Becherglas eingesenkt, welches mit einer Kühlflüssigkeit beschickt ist, deren

Temperatur 2 bis 3° unter dem Erstarrungspunkte des in *A* befindlichen Lösungsmittels erhalten wird. Der Draht *C* dient zum Umrühren der Kühlflüssigkeit.

Man bestimmt zunächst in diesem Apparate den Erstarrungspunkt des angewendeten Lösungsmittels, indem man dasselbe 2 bis 3° unter seinen Gefrierpunkt durch die Kühlflüssigkeit abkühlt und durch einige Platinschnitzel, sowie durch Bewegen des Rührers *r* die Kristallisation in *A* einleitet. Sobald letztere eintritt, beginnt das Thermometer *D* wieder etwas zu steigen und markiert alsdann durch den einige Zeit konstant bleibenden höchsten Stand den Erstarrungspunkt des angewendeten Lösungsmittels. Hierauf läßt man das Lösungsmittel wieder schmelzen, trägt durch den Stutzen *A'* eine genau gewogene Menge (0,5 bis 1 g) der zu untersuchenden Substanz ein, läßt dieselbe sich auflösen und bestimmt alsdann in gleicher Weise wie zuvor von neuem den Erstarrungspunkt. Die Differenz der bei beiden Versuchen beobachteten Temperaturen ergibt die durch die angewendete Substanz bedingte Depression.

Als ein sehr bequemes Lösungsmittel erweist sich in vielen Fällen für kryoskopische Molekulargrößebestimmungen das Naphtalin ($T = 69{,}0$), s. Baumann und Fromm, Ber. d. chem. Ges. 25, 1433.

Auch durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung, welche ein abgewogenes Quantum eines Lösungsmittels durch eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz erfährt — ebullioskopische Methode — läßt sich unter Benutzung eines von E. Beckmann konstruierten Apparates die Molekulargröße derselben ermitteln. Die Berechnung des Molekulargewichtes aus der beobachteten Siedepunktserhöhung geschieht, unter Zugrundelegung von Konstanten für die molekulare Siedepunktserhöhung: *T*, für die angewendeten Lösungsmittel, in einer ähnlichen Weise, wie bei der kryoskopischen Methode. Für Äther beträgt *T* 21,05°, für Chloroform 36,6°, für Benzol 26,7°, für Alkohol 11,5°, für Wasser 5,18°, für Aceton 17,2°.

Ähnliches gilt für die Molekulargrößebestimmung von dem Einfluß, welchen die zu untersuchenden Substanzen auf den osmotischen Druck (vgl. I. anorgan. Teil, S. 39 u. f.) und auf den Dampfdruck von Lösungsmitteln ausüben.

Empirische Formeln, rationelle Formeln, Konstitutionsformeln.

Hat man in vorstehender Weise durch die Analyse usw. die Molekularformel einer organischen Verbindung ermittelt, so ist die einfachste Schreibweise derselben die, daß man die Symbole der darin enthaltenen Elemente und die Atomzahl der letzteren ohne weitere Trennung nebeneinander setzt, z. B.

C^2H^6O Äthylalkohol
C^2H^4O Acetaldehyd
$C^2H^4O^2$ Essigsäure
$C^4H^8O^2$ Essigäther usw.

Solche Molekularformeln, welche, wie die vorstehenden, einerseits nur die prozentige Zusammensetzung ausdrücken, andererseits lediglich angeben, welche Elemente und in welcher Atomzahl ein jedes in einem Moleküle der betreffenden Verbindung enthalten ist, bezeichnet man als empirische Molekularformeln. Derartige empirische Formeln

geben jedoch weder einen Aufschluß über die chemische Natur der betreffenden Verbindungen, noch über die Art der Bindung der einzelnen Atome innerhalb derselben.

Bei dem näheren Studium der großen Zahl von organischen Verbindungen stellt sich jedoch die Notwendigkeit der Aufstellung von Formeln heraus, welche direkt eine Vorstellung ermöglichen über die chemische Natur der organischen Substanzen, und die hierdurch eine Reihe von Erscheinungen erklären, über welche die empirischen Formeln keinen Aufschluß liefern. Zu letzterem Zwecke dienen die rationellen Formeln. Dieselben sollen ausdrücken, in welcher Beziehung der betreffende Stoff zu anderen Verbindungen steht, gleichzeitig aber auch die Umsetzungen veranschaulichen, welche die Verbindungen bei der Einwirkung chemischer Agentien erleiden. Um dies zu erreichen, bemüht man sich, die betreffenden Formeln derartig zu schreiben, daß schon aus der Gruppierung der Atome innerhalb derselben hervorgeht, welche Atome einerseits mit besonderer Leichtigkeit gegen andere Elemente oder gegen andere Atomgruppen ausgetauscht — substituiert — werden können, und welche Atomgruppen andererseits bei den Umsetzungen als Reste oder Radikale (vgl. Radikaltheorie) unangegriffen bleiben.

Die Essigsäure, deren empirische Molekularformel, wie oben erörtert, $C^2H^4O^2$ ist, wird z. B. durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in Kaliumacetat: $C^2H^3KO^2$, verwandelt, es wird somit bei dieser Reaktion nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während der Atomkomplex $C^2H^3O^2$ unangegriffen bleibt. Die rationelle, diesen Vorgang veranschaulichende Formel der Essigsäure würde somit lauten: $C^2H^3O^2 . H$.

Wirkt auf Essigsäure Phosphorpentachlorid ein, so entsteht Acetylchlorid: $C^2H^3O . Cl$, indem ein Atom Sauerstoff und gleichzeitig ein Atom Wasserstoff in Gestalt der einwertigen Gruppe OH (Hydroxylgruppe) austritt und letztere durch ein Atom Chlor ersetzt wird. Bei letzterer Reaktion bleibt mithin der Atomkomplex C^2H^3O unverändert, und es würde sich hiernach für die Essigsäure die rationelle Formel: $C^2H^3O . OH$, ergeben.

Berücksichtigt man ferner die Entstehung der Essigsäure aus dem Acetaldehyd: C^2H^4O, so würde sich aus diesem Oxydationsvorgange als dritte rationelle Formel der Ausdruck: $C^2H^4O . O$, ableiten.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergibt sich somit, daß für die Essigsäure, entsprechend den verschiedenen Umsetzungsarten und den verschiedenen Atomkomplexen, welche dabei unangegriffen bleiben, auch verschiedene rationelle Formeln aufgestellt werden können. Da ähnliche Verhältnisse auch bei den meisten organischen Substanzen obwalten, so findet hierdurch auch der Umstand eine Erklärung, daß im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern für ein und dieselbe organische Verbindung verschiedene rationelle Formeln aufgestellt wurden, um so mehr, als häufig eine rationelle Formel nicht ausreichend ist, um alle Umsetzungen und Reaktionen eines Stoffes gleichzeitig zum Ausdruck zu bringen. In solchen Fällen pflegt man für den gewöhnlichen Gebrauch diejenige rationelle Formel auszuwählen, welche die charakte-

ristischsten Umsetzungen und die meisten Analogien mit anderen Verbindungen ausdrückt.

Da die rationellen Formeln nur Umsetzungs- oder Reaktionsformeln unter Zugrundelegung verschiedener Radikale sind, so veranschaulichen sie auch nur die verschiedenen Umsetzungen der Stoffe und ermöglichen hierdurch nur einen Vergleich mit der chemischen Natur anderer Verbindungen, dagegen geben die rationellen Formeln keinen Aufschluß über die Lagerung und Anordnung der Elementatome innerhalb der Moleküle der betreffenden Verbindung, oder mit anderen Worten über die Konstitution oder Struktur derselben. Letzteres ist der Zweck der Konstitutions- oder Strukturformeln.

Um für eine organische Verbindung außer der empirischen und der rationellen Formel auch eine Konstitutions- oder Strukturformel zu ermitteln, bedarf es nicht allein des eingehenden Studiums tief eingreifender Umsetzungen, sondern streng genommen auch der Synthese derselben, d. h. des Aufbaues der organischen Verbindungen aus einfacheren Stoffen, bzw. aus den Elementen. Da die Erlangung derartig eingehender Kenntnisse organischer Verbindungen häufig mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, so kann es nicht überraschen, daß bisher nur für einen, allerdings sehr großen Teil der organischen Substanzen auf der Basis exakter Beobachtungen Strukturformeln aufgestellt werden konnten, während für eine beträchtliche Zahl von organischen Stoffen dieses Ziel, als die wichtigste Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie, noch nicht erreicht ist und auch kaum innerhalb der nächsten Zeit erreicht werden dürfte.

Wie im vorstehenden erörtert wurde, ergibt sich durch die Resultate der Analyse als empirische Formel der Essigsäure der Ausdruck: $C^2H^4O^2$, aus welchem auf Grundlage der hauptsächlichsten Umsetzungen sich die rationelle Formel: $C^2H^3O.OH$, ableitet. Eingehende Untersuchungen des Verhaltens der Essigsäure gegen Agentien, sowie die Synthese derselben, führen weiter zu der Konstitutions- oder Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH^1), \end{array}$$

welche nicht allein alle bekannten Umsetzungen der Essigsäure in vollkommener Weise erklärt, sondern welche gleichzeitig auch, indem sie ein Bild liefert von der Anordnung der Elementatome innerhalb des Moleküls der Essigsäure, hierdurch einen befriedigenden Aufschluß darüber gibt, daß die verschiedenen Atome ein und desselben Elementes in ein und derselben Verbindung ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Daß letzteres bei der Essigsäure, entsprechend obiger Strukturformel, der Fall ist, mögen nachstehende Erörterungen zeigen.

---

[1]) Die Affinitätseinheiten der Elemente oder Atomgruppen pflegen durch Striche oder Punkte markiert zu werden (vgl. I. anorgan. Teil, S. 102).

Neutralisiert man die Essigsäure mit Kaliumhydroxyd, so wird, wie bereits oben erwähnt, nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während die übrigen drei Wasserstoffatome unverändert bleiben.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + KOH = H^2O + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C^2H^3KO^2}$$

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Hierbei werden allmählich drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt, dagegen gelingt es nicht, das vierte Wasserstoffatom durch Chlor zu substituieren:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + 6\,Cl = 3\,HCl + \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{C^2HCl^3O^2}$$

Dieses vierte, bei der Chlorierung der Essigsäure unverändert bleibende Wasserstoffatom ist dasselbe, welches bei der Neutralisation der Essigsäure einzig und allein durch Metall ersetzt wird. Bringt man nämlich die entstandene Trichloressigsäure mit Kaliumhydroxyd zusammen, so wird dieses vierte, noch in derselben vorhandene Wasserstoffatom mit der nämlichen Leichtigkeit durch Kalium ersetzt, wie in der ursprünglichen Essigsäure. Wird ferner das auf dem Wege der Salzbildung erzeugte trichloressigsaure Kalium: $C^2Cl^3KO^2$, mittels Kaliumamalgam der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs unterworfen, so wird das Kaliumsalz der Essigsäure regeneriert, und zwar stimmt das auf letzterem Wege gewonnene Salz in jeder Beziehung mit demjenigen überein, welches durch direkte Neutralisation der Essigsäure mittels Kaliumhydroxyd erhalten wird.

Aus diesen Umsetzungen der Essigsäure geht hervor, daß drei von den vorhandenen vier Wasserstoffatomen ein gleiches Verhalten zeigen, das vierte sich dagegen wesentlich davon unterscheidet. Diese eigentümliche Erscheinung findet eine Erklärung durch das Verhalten der Essigsäure gegen Phosphorpentachlorid: PCl^5. Letzteres führt die Essigsäure, wie bereits oben erörtert, unter Austritt der Gruppe OH und Eintritt von einem Atom Chlor in Acetylchlorid über:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + PCl^5 = POCl^3 + HCl + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{C^2H^3O.Cl}$$

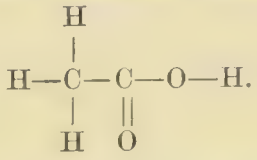
Da von den drei Atomen Wasserstoff, welche in dem Acetylchlorid noch enthalten sind, kein einziges auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden kann, so muß das hierdurch charakterisierte Wasserstoffatom in Gestalt der Gruppe OH bei jener Umwandlung ausgetreten sein. Hieraus ergibt sich alsdann ohne weiteres, daß das eine Wasserstoffatom der Essigsäure, welches, zum Unterschiede von den übrigen drei, leicht durch Metall ersetzt werden kann, nicht direkt an ein Kohlenstoffatom, sondern an ein Sauerstoffatom gebunden ist, und letzteres erst wieder mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht. Für die übrigen drei, in ihrem Verhalten durchaus gleichartigen Wasserstoffatome wird es hierdurch mehr als wahrscheinlich, daß dieselben nicht mit Sauerstoff, sondern direkt mit Kohlenstoff, und zwar nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen können. Letztere Annahme hat sowohl durch zahlreiche Umsetzungen der Essigsäure, als auch durch die Synthese derselben aus einfacheren, ihrer Konstitution nach bekannten Verbindungen eine vollkommene Bestätigung gefunden. In ähnlicher Weise ist der Nachweis geliefert worden, daß von den zwei Sauerstoffatomen, welche in der Essigsäure enthalten sind, das eine durch die beiden in ihm vorhandenen Affinitätseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wogegen das andere mit letzterem nur durch eine Affinitätseinheit in Verbindung steht, während die zweite Affinitätseinheit desselben zur Bindung des

einen durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatoms dient. Alle diese Lagerungsverhältnisse finden für die Essigsäure in der Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

einen befriedigenden und leicht verständlichen Ausdruck.

Letztere Konstitutionsformel ist noch einer weiteren Auflösung dadurch fähig, daß man die zwischen den einzelnen Elementatomen obwaltenden Bindekräfte durch Striche markiert:



Wenn so die Konstitutions- oder Strukturformeln bezwecken, uns eine Vorstellung zu geben von der Anordnung der Elementatome und der Verteilung der zwischen den Elementatomen innerhalb der Verbindungsmoleküle obwaltenden Affinität, so muß es doch besonders hervorgehoben werden, daß durch solche Formeln nicht etwa die räumliche Lagerung der Atome, die Stellung und Gruppierung der Atome zueinander im Raume direkt dargestellt werden soll oder überhaupt auch nur dargestellt werden kann. Die Lagerung der Atome im Raume ist uns meist unbekannt. Hat man die räumliche Gruppierung der Atome innerhalb des Moleküls einer Verbindung aber auch wirklich erforscht, so kann dieselbe ohne weiteres nicht durch obige Strukturformeln veranschaulicht werden, da letztere die einzelnen Atome nur als in einer Ebene liegend darzustellen vermögen, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist (vgl. S. 41). Zur Veranschaulichung der Lagerung der Atome im Raume würde ein Strukturmodell oder mindestens eine perspektivische Zeichnung erforderlich sein.

Ansichten über die Konstitution organischer Verbindungen.

Stellt man nach den Ergebnissen der Analyse für eine organische Verbindung nur eine empirische Formel auf, so kann über die Natur dieser Formel wohl kaum ein Zweifel obwalten. Anders verhält es sich bei der Ermittelung der rationellen Formeln und der Aufstellung der Struktur- oder Konstitutionsformeln. Da letztere nur auf Grundlage eines eingehenden Studiums, nicht allein der betreffenden Verbindungen selbst, sondern auch ihrer Zersetzungsprodukte, aufgestellt werden können, ja man nicht selten genötigt ist, hierbei Zuflucht zur Hypothese und zur Spekulation zu nehmen, so kann es nicht überraschen, daß häufig verschiedene Chemiker auch verschiedene Ansichten über die Natur und die Konstitution organischer Stoffe hatten und zum Teil noch haben, welche durch Aufstellung verschiedener rationeller Formeln, bzw. verschiedener Strukturformeln zum Ausdruck gelangen. Ebenso ist es leicht erklärlich, daß in den verschiedenen Entwickelungsstadien,

welche die organische Chemie im Laufe des 19. Jahrhunderts durchgemacht hat, auch die Ansichten über die Natur und die Konstitution der organischen Verbindungen sehr verschiedene waren, da die theoretischen Anschauungen durch die fortschreitende Wissenschaft naturgemäß eine Änderung erleiden mußten und zum Teil gegenwärtig immer noch erleiden.

Da die Theorie der chemischen Struktur sich erst allmählich aus den früheren Anschauungsweisen entwickelt hat, so ist es zu dem Verständnis derselben erforderlich, auch die wichtigeren der älteren Theorien, wenigstens in ihren leitenden Prinzipien, kennen zu lernen. Letztere mögen daher im nachstehenden zunächst eine kurze Erörterung finden, um alsdann hieran die Grundzüge der modernen Anschauungsweise anzureihen.

Als man im Anfange des 19. Jahrhunderts begann, die spärlichen Beobachtungen zu sammeln, welche in früherer Zeit über organische Verbindungen gemacht worden waren, und anfing, dieselben systematisch zu gruppieren, war die anorganische Chemie bereits auf einer verhältnismäßig hohen Stufe wissenschaftlicher Vollkommenheit angelangt. Die naturgemäße Folge hiervon war, daß man sich bemühte, die auf anorganischem Gebiete herrschenden Theorien auch auf die organischen Verbindungen zu übertragen. Die erste derartige Theorie, die für die organischen Verbindungen zur Anwendung gelangte, war das dualistische System, welches zum Teil noch bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts den Formeln der anorganischen Stoffe zugrunde lag.

Als Grundlage der dualistischen Anschauungsweise diente die Entstehung von Salzen, welche man beim Zusammenbringen von Säuren und Basen beobachtete, und die man infolgedessen einfach als eine Vereinigung von Säure und Basis ansah. In ähnlicher Weise, wie man in den Salzen zwei nähere Bestandteile, den Rest einer Säure und einer Basis annahm, dachte man sich auch die Entstehung aller anderen anorganischen Verbindungen als eine Art Paarung oder eine Art Kopulation von stets zwei näheren Bestandteilen, welche entweder Elemente oder bereits zusammengesetzte Stoffe sein konnten. So nahm man z. B. an, daß in dem Wasser: H^2O, 2 H mit O, in dem Kaliumoxyde: K^2O, 2 K mit O gepaart seien. Ferner, daß bei dem Kaliumhydroxyde: KOH, eine weitere Vereinigung von K^2O mit H^2O, bei dem Kaliumsulfat von K^2O mit SO^3 stattgefunden habe. Man schrieb daher die Formeln letzterer Verbindungen: $K^2O.H^2O$ und $K^2O.SO^3$, annehmend, daß in denselben K^2O und H^2O, bzw. K^2O und SO^3 als nähere Bestandteile noch vorhanden seien. Ähnliche Annahmen machte man über die Natur der sauren Salze und der Doppelsalze; man betrachtete daher z. B. das saure Kaliumsulfat als eine Verbindung von $K^2O.SO^3$ mit $H^2O.SO^3$, den Alaun als eine Verbindung von $K^2O.SO^3$ mit $Al^2.O^3 . 3\,SO^3$.

Diese dualistische Anschauungsweise, welche in jeder anorganischen Verbindung zwei nähere Bestandteile annahm, fand eine wesentliche

Stütze in der von Berzelius aufgestellten elektrochemischen Theorie (siehe I. anorgan. Teil, S. 65). Da nach letzterer die Bildung chemischer Verbindungen nur durch einen Ausgleich entgegengesetzter, den einzelnen Bestandteilen innewohnender Elektrizitäten herbeigeführt wurde, so mußte naturgemäß eine jede chemische Verbindung aus zwei Teilen, bzw. aus zwei näheren Bestandteilen zusammengesetzt sein.

Die dualistischen Ansichten über die Konstitution der chemischen Verbindungen hatten zunächst nur eine Anwendung auf die anorganischen Stoffe gefunden, es konnte jedoch mit der Entwickelung der organischen Chemie nicht ausbleiben, daß dieselben auch auf letztere ausgedehnt wurden, obschon sie nur auf rein hypothetischer Grundlage beruhten. Hatte schon Lavoisier versucht, die Konstitution der organischen Verbindungen in dualistischer Weise zu deuten, so war es besonders Berzelius, welcher auf Grund zahlreicher Untersuchungen die organischen Stoffe den anorganischen bzw. ihrer Bindungsweise vollständig zur Seite stellte. Berzelius machte die Annahme, daß in der organischen Chemie zusammengesetzte Stoffe dieselbe Rolle spielen, wie in der anorganischen Chemie die Elemente, und bahnte auf diese Weise eine Theorie an, welche zum ersten Male in bündiger, wissenschaftlicher Weise eine Erklärung von der Natur der organischen Stoffe gab, nämlich die Radikaltheorie.

Radikaltheorie.

Die Radikaltheorie ist, wie bereits erwähnt, durch Lavoisier und Berzelius angebahnt, jedoch erst durch die ausgezeichneten Untersuchungen, welche Liebig und Wöhler i. J. 1832 über die Benzoylverbindungen ausführten, weiter ausgebildet worden. Letztere Forscher sind daher als die eigentlichen Begründer dieser Theorie zu betrachten.

Bei dem Studium der Umsetzungen, welche organische Verbindungen durch Einwirkung verschiedener Agentien erleiden, macht man häufig die Beobachtung, daß hierbei gewisse Teile oder Reste derselben als kohlenstoffhaltige Atomgruppen unangegriffen bleiben und daher unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen werden, während andere Bestandteile derselben Verbindung dabei mannigfache Veränderungen erleiden. Diese Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen unangegriffen bleiben, zeigen somit in ihrem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Elementen, indem letztere sich ebenfalls unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen. Die Ähnlichkeit derartiger Atomgruppen mit den Elementen zeigt sich weiter auch darin, daß erstere die Fähigkeit besitzen, sich nach Art der Elemente mit anderen Elementen zu verbinden und letztere auch in Verbindungen zu ersetzen. Entsprechend der dualistischen Anschauungsweise über die Natur der anorganischen Stoffe hat man daher derartige Atomgruppen als die näheren Bestandteile der organischen Verbindungen aufgefaßt und dieselben als Radikale bezeichnet. Die Bedeu-

tung der Bezeichnung Radikal ist nach vorstehenden Erörterungen leicht verständlich: organische Radikale sind kohlenstoffhaltige, zusammengesetzte Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen organischer Verbindungen die Rolle von Elementen spielen (ältere Radikaltheorie).

Bei den Umsetzungen einer größeren Anzahl von organischen Verbindungen beobachtet man z. B. eine unverändert bleibende, als das Radikal Äthyl bezeichnete Atomgruppe von der Zusammensetzung C^2H^5, welche in ihren Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Alkalimetalle zeigt:

$[C^2H^5]OH$	Äthylalkohol,	KOH	Kaliumhydroxyd,
$[C^2H^5]^2O$	Äthyläther,	K^2O	Kaliumoxyd,
$[C^2H^5]SH$	Äthylmercaptan,	KSH	Kaliumsulfhydrat,
$[C^2H^5]^2S$	Äthylsulfid,	K^2S	Kaliumsulfid,
$[C^2H^5]Cl$	Chloräthyl,	KCl	Chlorkalium,
$[C^2H^5]Br$	Bromäthyl,	KBr	Bromkalium,
$[C^2H^5]J$	Jodäthyl,	KJ	Jodkalium,
$[C^2H^5]HSO^4$	Äthylschwefelsäure,	$KHSO^4$	Saures Kaliumsulfat,
$[C^2H^5]^2SO^4$	Schwefels. Äthyl	K^2SO^4	Kaliumsulfat
	usw.		usw.

Eine ähnliche Übereinstimmung der Äthylverbindungen mit den Kaliumverbindungen zeigt sich auch bei den Umsetzungen, bei welchen das Radikal Äthyl: C^2H^5, ebenfalls die Rolle eines einwertigen Elementes spielt, z. B.:

$[C^2H^5]OH$	+	HCl	=	$[C^2H^5]Cl$	+	H^2O
Äthylalkohol				Chloräthyl		
KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
$[C^2H^5]OH$	+	H^2SO^4	=	$[C^2H^5]HSO^4$	+	H^2O
Äthylalkohol				Äthylschwefelsäure		
KOH	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	H^2O

Indem so die Radikaltheorie die organischen Verbindungen den anorganischen vollständig zur Seite stellte und zwischen beiden nur den einen Unterschied annahm, daß in den organischen Stoffen zusammengesetzte, kohlenstoffhaltige Atomgruppen die Rolle von Elementen spielen, übertrug sie gleichzeitig auch auf die organischen Stoffe die für die anorganischen Verbindungen allgemein adoptierte dualistische Hypothese. Auf Grundlage der dualistischen Anschauung definierte daher die Radikaltheorie die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale, und betrachtete es infolgedessen als eine Aufgabe derselben, diese Radikale als die näheren Bestandteile der organischen Verbindungen zu ermitteln, zu isolieren und zu studieren. Es richteten sich daher die Bestrebungen der Vertreter der Radikaltheorie auf die Isolierung dieser Radikale aus den betreffenden organischen Verbindungen. Eine solche Abscheidung der Radikale hielt man für unbedingt möglich, da man dieselben als zusammengesetzte, innerhalb der Verbindungen wirklich existierende Stoffe auffaßte. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt worden sind, haben jedoch nur zu negativen Resultaten ge-

führt. Zwar gelang es, aus einzelnen organischen Verbindungen Atomgruppen abzuscheiden, welche in ihrer prozentischen Zusammensetzung mit den gesuchten Radikalen übereinstimmten, indessen war das Verhalten derselben ein wesentlich anderes, als sich nach der Natur der betreffenden Verbindung für das ihr angehörige Radikal erwarten ließ.

Die erste in der Zusammensetzung mit einem Radikale übereinstimmende Atomgruppe, welche aus den entsprechenden Verbindungen isoliert wurde, war das von Gay-Lussac i. J. 1815 entdeckte Cyan. Während jedoch das Radikal Cyan: CN, in den davon abgeleiteten Verbindungen ein Verhalten zeigt, welches die größte Ähnlichkeit mit dem der Halogene hat, erwies sich die daraus im freien Zustande dargestellte Atomgruppe, trotz der gleichen Zusammensetzung, als eine vollständig indifferente Verbindung, ohne jede ausgesprochene Affinität. Ähnliche Beobachtungen wurden an allen anderen Radikalen gemacht, welche man isoliert zu haben glaubte.

Spätere Untersuchungen haben alsdann den Nachweis geliefert, daß die Radikale als solche nicht isolierbar sind, da dieselben als solche in den organischen Verbindungen nicht existieren, sondern nur rein hypothetischer Natur sind. Die scheinbar isolierten Radikale besitzen durchaus nicht die freien Affinitätseinheiten, welche die hypothetischen Radikale als solche kennzeichnen, sondern dieselben bilden gesättigte Verbindungen, die nicht identisch, sondern meist nur polymer mit letzteren sind, z. B.:

Radikal Cyan:	$C\equiv N$	Isoliertes Cyan: (Dicyan)	$C\equiv N$ | $C\equiv N$
Radikal Äthyl:	$CH^2.CH^3$	Isoliertes Äthyl: (Diäthyl)	$CH^2.CH^3$ | $CH^2.CH^3$

usw.

Trotzdem die Anschauungsweise der Radikaltheorie der wirklichen Natur der organischen Verbindungen nicht entspricht, sondern nur auf hypothetischer Grundlage beruht, ist sie doch für die Entwickelung der organischen Chemie von außerordentlichem Nutzen gewesen, indem erst durch diese Theorie sich die organische Chemie zu einem zusammenhängenden Ganzen und zu einer Wissenschaft gestaltet hat. Hat auch die Radikaltheorie mit der weiteren Entfaltung der organischen Chemie sich als unzureichend für die Erklärung einer Reihe von Erscheinungen erwiesen, so hat sie doch durch die Einfachheit und Übersichtlichkeit, mit der sie die chemischen Vorgänge zur Anschauung brachte, überaus wichtige Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar fremdartiger Stoffe untereinander geliefert. In letzterem ist namentlich der Grund zu suchen, weshalb man auch gegenwärtig, allerdings in etwas modifizierter Weise, noch zum Teil an jenen hypothetischen Radikalen festhält und dies nicht selten bei der Definition der verschiedenen Verbindungsarten und ihrer Unterscheidung voneinander, ebenso zuweilen auch durch die Schreibweise der Formeln zum

Ausdruck bringt. Hierbei versteht man jedoch unter Radikalen nur **ungesättigte, nicht isolierbare** Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen der Verbindungen unverändert bleiben, und sich so **scheinbar** aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen (neuere Radikaltheorie).

Enthalten derartige Atomgruppen Kohlenstoff, so bezeichnet man dieselben als organische Radikale, zum Unterschiede von den kohlenstofffreien, bei den Umsetzungen der anorganischen Verbindungen unverändert bleibenden Atomgruppen, die man als anorganische Radikale auffaßt. Zu letzteren zählt z. B. das Ammonium: NH^4, das Nitroxyl: NO^2, das Sulfoxyl: SO^2, das Hydroxyl: OH, usw.

Da alle bis jetzt bekannten Elemente Bestandteile organischer Verbindungen sein können, so ist auch die Möglichkeit gegeben, daß dieselben sämtlich in den organischen Radikalen enthalten sind. Bestehen die organischen Radikale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bilden sie mithin Reste von Kohlenwasserstoffen (Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen), so bezeichnet man dieselben als Alkoholradikale, wenn letztere in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Alkohole liefern. Solche Alkoholradikale sind z. B. das Methyl: CH^3, das Äthyl: C^2H^5, das Äthylenyl: C^2H^4, das Glyceryl: C^3H^5 usw., denen die Alkohole $CH^3.OH$: Methylalkohol, $C^2H^5.OH$: Äthylalkohol, $C^2H^4(OH)^2$: Äthylenglycol, und $C^3H^5(OH)^3$: Glycerin, entsprechen. Enthalten die organischen Radikale außer Kohlenstoff noch Sauerstoff, oder setzen sie sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammen, so bezeichnet man dieselben, wenn sie in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Säuren liefern, als Säureradikale. Solche Radikale sind z. B. das Oxalyl: C^2O^2, das Acetyl: C^2H^3O, das Succinyl: $C^4H^4O^2$ usw., denen die Säuren $C^2O^2(OH)^2$: Oxalsäure, $C^2H^3O.OH$: Essigsäure, $C^4H^4O^2(OH)^2$: Bernsteinsäure, entsprechen.

Da die Radikale ihrer Natur nach als ungesättigte Atomgruppen aufzufassen sind, so müssen sie auch je nach dem Grade dieser Ungesättigtheit eine größere oder geringere Anzahl von freien Affinitätseinheiten enthalten. Je nachdem ein Radikal eine, zwei, drei oder mehrere solcher freier Affinitätseinheiten besitzt, mithin ein, zwei, drei oder mehrere Atome Wasserstoff oder Chlor zu binden oder zu vertreten imstande ist, bezeichnet man dasselbe als ein ein-, zwei-, drei- oder mehrwertiges (vgl. I. anorgan. Teil, S. 101 u. f.).

Einwertig sind z. B. die Radikale Methyl: CH^3, Äthyl: C^2H^5, Propyl: C^3H^7, Butyl: C^4H^9, ferner Acetyl: C^2H^3O, Propionyl: C^3H^5O usw.; zweiwertig treten z. B. auf die Radikale Äthylenyl: C^2H^4, Propylenyl: C^3H^6, ferner Succinyl: $C^4H^4O^2$, Tartryl: $C^4H^4O^4$, usw.

Ätherintheorie.

Noch ehe die Radikaltheorie durch die Untersuchungen von Liebig und Wöhler (1832) weiter ausgebildet worden war, hatte Gay-Lussac und besonders Dumas (1828) versucht, eine andere Anschauungsweise über die Natur

der organischen Verbindungen zur Geltung zu bringen, welche als die Ätherintheorie, jedoch nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen, zeitweilig zur Annahme gelangte. Gay-Lussac und Dumas betrachteten nämlich einige Gruppen organischer Stoffe als Verbindungen von einfacheren organischen Stoffen mit zusammengesetzteren anorganischen. Besonders nahmen sie in allen Verbindungen, welche sich vom Äthylalkohol ableiten, die Gruppe C^2H^4, das Ätherin, an, da durch Gay-Lussac der Nachweis geliefert worden war, daß die Dampfdichte des Alkohols gleich ist der Summe der Dampfdichten des Äthylens: C^2H^4, und des Wassers: H^2O. Auf Grund dieser Beobachtung betrachtete man den Äthylalkohol als eine Verbindung von Äthylen und Wasser: $C^2H^4 + H^2O$, und formulierte in ähnlicher Weise auch die übrigen, davon sich ableitenden Verbindungen, z. B.:

Äthylalkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Äthyläther	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Äthylmercaptan	$C^2H^4 + H^2S$,
Äthylsulfid	$(C^2H^4)^2 + H^2S$,
Äthylchlorid	$C^2H^4 + HCl$.

Substitutionstheorie.

Die Theorie der Substitution ist durch die beiden französischen Chemiker Dumas (1834) und Laurent (1835) ausgebildet worden.

Schon Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Bienenwachs Wasserstoff austritt, und durch Chlor ersetzt, „substituiert“, wird. Eine ähnliche Beobachtung machte Dumas und unabhängig von ihm auch Laurent bei der Einwirkung des Chlors auf verschiedene andere organische Verbindungen. Bei einem weiteren Verfolge dieser eigentümlichen Tatsachen stellte es sich zunächst heraus, daß für jedes Atom des elektropositiven Wasserstoffs, welches bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen aus denselben in Gestalt von Chlorwasserstoff austritt, ein Atom des elektronegativen Chlors aufgenommen wird. Nicht minder bemerkenswert war die Tatsache, daß die auf diese Weise entstandenen chlorhaltigen Produkte in ihrer chemischen Natur im wesentlichen derjenigen der chlorfreien Muttersubstanz glichen.

Läßt man z. B. auf Essigsäure Chlor einwirken, so entsteht, je nach der Dauer dieser Einwirkung und den dabei obwaltenden Bedingungen, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, indem in der Essigsäure nacheinander ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden:

$C^2H^4O^2$	+	2 Cl	=	$C^2H^3ClO^2$	+	HCl
Essigsäure				Monochloressigsäure		
$C^2H^4O^2$	+	4 Cl	=	$C^2H^2Cl^2O^2$	+	2 HCl
Essigsäure				Dichloressigsäure		
$C^2H^4O^2$	+	6 Cl	=	$C^2HCl^3O^2$	+	3 HCl
Essigsäure				Trichloressigsäure		

Alle diese Säuren zeigen noch im wesentlichen den Charakter der Essigsäure, indem sie, entsprechend derselben, sämtlich einbasische Säuren sind.

Bei dem weiteren Studium der organischen Verbindungen ergab sich, daß nicht allein das Chlor die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff in

denselben zu ersetzen, sondern daß dies in gleicher Weise auch bei den elektronegativen Elementen Brom und Jod, sowie weiter auch bei den Gruppen NO^2: Nitroxyl, SO^2: Sulfoxyl, NH^2: Amid usw. der Fall ist. Die auf diese Weise durch Ersatz von Wasserstoffatomen entstehenden Verbindungen bezeichnet man als Substitutionsprodukte, und den Prozeß selbst als Substitutionsprozeß. Statt des Wortes Substitution gebrauchte Dumas zuerst den Ausdruck Metalepsie.

Die Entdeckung der Halogensubstitutionsprodukte organischer Verbindungen führte alsbald zu direkten Widersprüchen mit den damals allgemein akzeptierten Ansichten der Berzeliusschen elektrochemischen Theorie, mit deren Lehren es durchaus unvereinbar war, daß in einer Verbindung der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor ersetzt wird, ohne daß dadurch der Charakter der betreffenden Verbindung eine wesentliche Veränderung erleidet. In ähnlichem Gegensatze zur elektrochemischen Theorie, wie die Substitutionsprodukte selbst, standen auch die von Dumas und besonders von Laurent aus den beobachteten Tatsachen abgeleiteten Gesetze und Theorien. Nach der Meinung Laurents tritt bei dem Ersatze des Wasserstoffs durch Chlor letzteres genau an die Stelle, welche zuvor der Wasserstoff eingenommen hatte, und spielt so gewissermaßen dessen Rolle. Infolgedessen müssen auch die Eigenschaften des entstandenen Halogensubstitutionsproduktes im wesentlichen dieselben sein, wie die der ursprünglichen Verbindung.

Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch andere Elemente oder durch andere Atomgruppen zeigte ferner zur Genüge, daß derselbe in den organischen Verbindungen loser gebunden sein muß, als die übrigen Elemente, und daß ihm infolgedessen eine besondere Beweglichkeit eigentümlich ist.

Im Gegensatze zu dieser einfachen Erklärung, welche die Substitutionstheorie von der Entstehung und der Natur der Substitutionsprodukte gab, bemühten sich die Anhänger der elektrochemischen Theorie diese der Grundidee ihrer Ansichten widersprechenden Tatsachen nach Möglichkeit zu bekämpfen und durch verschiedene, meist sehr unwahrscheinliche Hypothesen mit den Annahmen der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen. Während jedoch die Anhänger der Berzeliusschen elektrochemischen Theorie in dem erbitterten Kampfe, welchen sie gegen die Substitutionstheorie und gegen deren Vertreter Laurent und Dumas führten, immer neue und kompliziertere Hypothesen über die Natur der Radikale und der Substitutionsprodukte aufstellten, gingen die Begründer der Substitutionstheorie einen Schritt weiter und bahnten durch Aufstellung neuer Anschauungsweisen die Entwickelung der späteren Typentheorie an.

Hatte Dumas auch anfänglich die Ansichten Laurents, namentlich bezüglich der Rolle, welche das den Wasserstoff substituierende Chlor in den betreffenden Verbindungen spielt, nicht geteilt, so trat er denselben doch bei, nachdem er selbst die Trichloressigsäure ent-

deckt hatte (1839), und nachdem durch andere Chemiker weitere zahlreiche Substitutionsprodukte dargestellt worden waren. Dumas ging sogar weiter, indem er die der Substitutionstheorie zugrunde liegenden Tatsachen verallgemeinerte, und hieraus eine Theorie bildete (1839), welche als der Vorläufer der Typentheorie zu betrachten ist und daher als ältere oder Dumassche Typentheorie bezeichnet wird.

Ähnlich wie Dumas, gelangte auch Laurent (1836) bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie zur Aufstellung einer neuen, der Dumasschen nicht unähnlichen Anschauungsweise, welche unter dem Namen der Laurentschen Kerntheorie bekannt geworden ist. Keine dieser beiden Theorien hat jedoch eine allgemeine Anwendung gefunden. Trotzdem waren dieselben von wesentlichem Einflusse auf die weitere Entwickelung der organischen Chemie, indem sie mehr oder minder den Übergang bildeten zu den neueren Anschauungsweisen. Für den Zweck dieses Buches mag es genügen, nur die Grundgedanken dieser beiden Theorien zu erörtern.

Ältere Typentheorie von Dumas. Nachdem durch die Entdeckung zahlreicher Substitutionsprodukte die Unzulänglichkeit der elektrochemischen Hypothese immer mehr zutage trat, sprach Dumas die Ansicht aus, daß der Charakter einer organischen Verbindung bis zu einem gewissen Grade, weniger durch die Natur der darin enthaltenen Elementatome bedingt werde, als durch die Zahl und die Anordnung derselben. Auf Grund dieser Anschauungsweise betrachtete Dumas, in direktem Widerspruche mit der dualistischen Ansicht, die organischen Verbindungen nicht als eine Vereinigung von zwei näheren Bestandteilen, sondern nur als aus einer einheitlichen Atomgruppe bestehend. Je nach der Anzahl der in einer solchen Atomgruppe, d. h. in einem Moleküle befindlichen Atome, teilte er die organischen Stoffe in Gruppen, welche er als Molekulartypen oder als mechanische Typen bezeichnete. Zu demselben Molekulartypus oder mechanischen Typus zählte Dumas Verbindungen, die aus einer gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, welche aber trotzdem keinerlei Übereinstimmung in ihren Eigenschaften besitzen. Zu demselben Molekulartypus oder mechanischen Typus zählten daher z. B. nachstehende Verbindungen, welche im Moleküle sämtlich je acht Elementatome enthalten:

Essigsäure	$C^2H^4O^2$,
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$,
Chloräthyl	C^2H^5Cl,
Acroleïn	C^3H^4O, usw.

Von den mechanischen Typen unterschied Dumas noch die chemischen Typen, zu welchen er Verbindungen zählte, welche bei gleicher Anzahl der sie bildenden Atome auch ähnlichen chemischen Charakter besitzen. Zu gleichem chemischen Typus würden z. B. gehören:

Essigsäure	$C^2H^4O^2$,
Monochloressigsäure	$C^2H^3ClO^2$,
Dichloressigsäure	$C^2H^2Cl^2O^2$,
Trichloressigsäure	$C^2HCl^3O^2$, usw.

Lieferte auch diese Dumassche Klassifikation für einzelne organische Verbindungen ein befriedigendes Bild ihrer Zusammengehörigkeit, so riß sie

doch viele, chemisch einander sehr nahestehende Stoffe vollständig auseinander, indem hiernach z. B. analog konstituierte Säuren, wie Ameisensäure: CH^2O^2, Essigsäure: $C^2H^4O^2$, Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, usw., je einem anderen Molekulartypus angehörten.

Kerntheorie. Bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie bemühte sich auch Laurent durch die Aufstellung der sogenannten Kerntheorie die Lagerung der Atome innerhalb der organischen Stoffe zu veranschaulichen. Laurent nahm an, daß in den organischen Verbindungen einige Bestandteile enger miteinander verbunden seien, als die übrigen, und bezeichnete erstere daher als Kerne. An diese Kerne können sich nach Laurent Elemente oder Atomgruppen anlagern; auf diese Weise werden neue Verbindungen erzeugt, ohne daß der Kern selbst dabei eine Veränderung erleidet. Die Kerne selbst sollten jedoch die Fähigkeit besitzen, die darin enthaltenen Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Atomgruppen auszutauschen, ohne daß dadurch die Verbindungsfähigkeit jener Kerne beeinträchtigt wird.

Nach der Laurentschen Kerntheorie bestehen somit die organischen Verbindungen teils aus den Kernen selbst, teils aus Verbindungen der Kerne mit Elementen oder Atomgruppen, welche sich von außen an jene Kerne anlagern. Von dem Kerne C^2H^4 leiten sich z. B. ab:

Alkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Äther	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Chloräthyl	$C^2H^4 + HCl$,
Essigsäure	$C^2H^4 + O^2$,
Äthylschwefelsäure	$C^2H^4 + H^2SO^4$, usw.

Theorie der Paarlinge.

Unter allen Hypothesen, welche die Anhänger der elektrochemischen Theorie, besonders Berzelius, aufstellten, um die immer mehr anwachsende Zahl von Substitutionsprodukten in dualistischer Weise zu erklären, verdient die Theorie der Paarlinge besonderes Interesse, weil sie den erbitterten Streit, welcher zwischen den Vertretern der elektrochemischen Theorie und denen der Substitutionstheorie längere Zeit geführt wurde, beendete.

Nach der Theorie der Paarlinge nahm man an, daß sowohl Elemente, als auch gewisse zusammengesetzte organische Stoffe von charakteristischen chemischen Eigenschaften die Fähigkeit besäßen, sich mit organischen Stoffen von wenig oder gar nicht ausgesprochenem chemischen Charakter derartig zu vereinigen, daß die Haupteigenschaften der ersteren bestehen blieben. Die auf diese Weise aus je zwei näheren Bestandteilen zusammengesetzten Verbindungen bezeichnete man als gepaarte Verbindungen, den in denselben enthaltenen organischen Rest als den Paarling. So nahm man z. B. an, daß in den organischen, stickstoffhaltigen Basen Ammoniak: NH^3, mit einem organischen Reste gepaart sei, daß somit die Formel des Anilins als $NH^3 + C^6H^4$, die des Methylamins als $NH^3 + CH^2$ zu schreiben sei.

In ähnlicher Weise glaubte man, daß Oxalsäure, Schwefelsäure und andere Säuren durch Paarung mit organischen Komplexen gepaarte organische Säuren bilden könnten, die Essigsäure z. B. aufzufassen sei als eine gepaarte Oxalsäure: $C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$ [1]), die Äthylschwefelsäure als eine gepaarte Schwefelsäure: $C^4H^4 + 2[SO^3 . HO]$ [1]) usw.

---

[1]) Alte Atomgewichte: C = 6, H = 1, O = 8, S = 16, N = 14.

Mit der Annahme der ihrer Natur nach hypothetischen Paarlinge gab Berzelius die Möglichkeit der Substitutionsprodukte zu, jedoch mit der Einschränkung, daß die Substitution von Wasserstoffatomen durch Chloratome usw. nur innerhalb dieser Paarlinge geschehen könne. Auf Grund letzterer Hypothese wurden z. B. die Formeln der Trichloressigsäure und des Chloranilins folgendermaßen geschrieben:

Essigsäure . . . . . $C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$ [1])
Trichloressigsäure . . . . $C^2Cl^3 + [C^2O^3 . HO]$ [1])
Anilin . . . . . $NH^3 + C^{12}H^4$ [1])
Chloranilin . . . . . $NH^3 + C^{12}H^3Cl$ [1]).

Gerhardts Unitartheorie.

Von besonderer Wichtigkeit für die weitere Entwickelung der organischen Chemie, namentlich für die Aufstellung rationeller Formeln und weiter für die Klassifikation der einzelnen Verbindungen, waren die weittragenden Betrachtungen, welche Laurent und Gerhardt über die Molekulargröße der chemischen Verbindungen veröffentlichten.

Durch die Betrachtung der Volume, welche die organischen Verbindungen in Dampfform einnehmen und durch das Studium der Beziehungen, die zwischen dem Volumgewichte organischer Stoffe in Dampfform und den durch die Formel derselben repräsentierten Mengen obwalten, gelangte Gerhardt zur scharfen Unterscheidung der Begriffe des Moleküls, des Atoms und des Äquivalents, und hierdurch zur Begründung der gegenwärtig allgemein angenommenen neueren atomistischen Theorie. Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Betrachtungen Laurents, welche sich auf das Studium der Reaktionen der organischen Verbindungen und auf die hierbei obwaltenden Analogien stützten.

Auf Grund des Avogadroschen Gesetzes, nach welchem die Molekularvolume aller Stoffe in Dampfform gleich groß sind (vgl. I. anorgan. Teil, S. 86), stellte Gerhardt im weiteren Verfolge obiger Betrachtungen für die organischen Verbindungen Molekularformeln auf, welche sich sämtlich auf ein gleiches Volum beziehen, und wählte als Einheit für diese Volumvergleiche, behufs Feststellung der Molekularformeln, das Wasser. Als Formel letzterer Verbindung wählte Gerhardt den Ausdruck: H^2O, um hierdurch den volumetrischen Verhältnissen derselben möglichst Rechnung zu tragen. Die Aufstellung der Formel H^2O an Stelle der früher gebräuchlichen HO bedingte gleichzeitig eine Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs ($O = 16$, statt $O = 8$), eine Änderung, welche vollkommen mit dem Volumgewichte dieses Elementes ($H = 1$) im Einklang stand. In gleicher Weise verdoppelte Gerhardt, teils auf Grundlage der Volum- oder spezifischen Gewichte in Dampfform, teils nach chemischen Analogien (bei nicht flüchtigen Elementen) die Atomgewichte des Kohlenstoffs ($C = 12$, statt $C = 6$), des Schwefels ($S = 32$, statt $S = 16$), sowie die der meisten Metalle, und gelangte so zu Werten, welche gegenwärtig als die Atomgewichte der betreffenden Elemente angenommen sind.

Durch die Annahme der Gerhardtschen Atomgewichte fand auch die Beobachtung, daß einzelne Elemente nur in paarer, andere in paarer und in unpaarer Atomanzahl in Verbindung treten, eine einfache Erklärung. Für die meisten und namentlich für die beststudierten Verbindungen hatte man nämlich wahrgenommen, daß einesteils die Summen der darin enthaltenen

[1]) Alte Atomgewichte: $C = 6$, $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$, $N = 14$.

Atome gerade Zahlen bilden, anderenteils aber auch, daß ihre Formeln von einzelnen Elementen, z. B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel usw. stets eine gerade Anzahl von Atomen (2, 4, 6 usw.) enthalten, von anderen Elementen dagegen bald eine gerade, bald eine ungerade (Wasserstoff, Chlor, Stickstoff usw.). Diese scheinbare Verschiedenheit in dem Auftreten der Elemente fand nach Gerhardt dadurch eine einfache Erklärung, daß die Menge, welche man früher von den scheinbar nur nach geraden Zahlen in Verbindung tretenden Elementen für zwei Atome gehalten hatte, nur ein Atom sei, wenn man die Atomgewichte derselben, entsprechend den spezifischen Gewichten in Dampfform, verdopple.

Indem Gerhardt bei der Feststellung der Molekulargröße der chemischen Verbindungen das Wasser als Einheit zugrunde legte (*unité de molécule*), akzeptierte er gleichzeitig auch für dieselben, entsprechend dem Wasser, als Molekularvolum die Zahl 2 (vgl. I. anorgan. Teil, S. 89), und führte hierdurch an Stelle der früheren, teilweise viervolumigen Formeln allgemein zweivolumige Molekularformeln ein.

Diese Betrachtungen über die Molekulargröße der Verbindungen und die Atomgröße der Elemente faßte Gerhardt als Unitartheorie oder Unitätstheorie (*Système unitaire*) zusammen und veröffentlichte dieselben i. J. 1848 als die Grundlage der Chemie in seiner *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire.*

Neuere Typentheorie.

Wie bereits erwähnt, sind die theoretischen Ansichten, welche im weiteren Verfolge der Lehre von der Substitution durch Dumas als die ältere Typentheorie und durch Laurent als die Kerntheorie aufgestellt wurden, als die Vorläufer der sogenannten neueren Typentheorie zu bezeichnen. Die Ausbildung der neueren Typentheorie, welche in ihrer weiteren Entwickelung als eine Verschmelzung der neueren Radikaltheorie mit der Substitutionstheorie zu betrachten ist, ist das gemeinsame Verdienst von Gerhardt und Williamson. Letztere Forscher bemühten sich, alle organischen Verbindungen auf einfachere wasserstoffhaltige anorganische Stoffe zurückzuführen, indem sie von den Molekülen der letzteren ganze Gruppen von organischen Verbindungen dadurch abzuleiten suchten, daß der Wasserstoff jener anorganischen Stoffe ganz oder teilweise durch organische Radikale ersetzt gedacht wurde. Gewisse anorganische Verbindungen bildeten somit die einfachsten Repräsentanten, die Muttersubstanzen oder die sogenannten Typen ganzer Gruppen von organischen Verbindungen.

Der Grundgedanke der Typentheorie war an sich schon durch die Lehre von der Substitution gegeben. Da bei der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor-, Brom-, Jodatome oder durch die Gruppe NO^2 der chemische Charakter der ursprünglichen Verbindung im wesentlichen erhalten bleibt, so bildet letztere gewissermaßen das Modell oder den Grundtypus für alle die Verbindungen, welche durch Substitution daraus entstehen. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr die Typentheorie jedoch erst durch die Entdeckung der Ammoniakbasen, welche den Untersuchungen von A. W. Hofmann (1849 und

1850) und von A. Würtz (1849) zu verdanken ist. Diese Ammoniakbasen, welche in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Ammoniak besitzen, lassen sich nach ihrer Bildungsweise auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind, z. B:

$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$
Ammoniak	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin.

Solche Ammoniake, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind, sind in sehr großer Anzahl dargestellt worden. Da diese Verbindungen sämtlich eine große Analogie mit dem Ammoniak selbst zeigen, so hat man dieselben als substituierte Ammoniake aufgefaßt. Mit letzterer Annahme machte man gleichzeitig das Ammoniak: NH^3, zum Strukturmodell oder zum Typus einer großen Anzahl von Verbindungen, die sich ohne Zwang durch Substitution des Wasserstoffs durch organische Radikale davon ableiten lassen.

Durch die Untersuchungen von Williamson (1850) über die Ätherbildung, welche zu einer Verdoppelung der bisher für die Äther angenommenen Formeln führten, wurde dem Typus Ammoniak: NH^3, der Typus Wasser: H^2O, zur Seite gestellt. Auch von letzterem wurden zahlreiche organische Verbindungen abgeleitet, indem man sich hierin den Wasserstoff entweder ganz oder nur teilweise durch organische Radikale ersetzt dachte. So betrachtete man z. B. den Äthylalkohol: C^2H^6O, als Wasser: H^2O, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radikal Äthyl: C^2H^5, ersetzt ist, den Äthyläther: $C^4H^{10}O$, dagegen als Wasser: H^2O, in dem beide Wasserstoffatome durch Äthyl: C^2H^5, vertreten sind:

$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$	$\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O$	$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O$
Wasser	Äthylalkohol	Äthyläther.

In gleicher Weise leitete man auch alle anderen einatomigen, d. h. die Gruppe OH nur einmal enthaltenden Alkohole und alle übrigen Äther von dem Typus Wasser ab. Auch auf die organischen Säuren dehnte Williamson diese Auffassungsweise aus, hierin unterstützt durch die von Gerhardt gemachte Entdeckung (1851) der Anhydride der einbasischen Säuren. Nach typischer Schreibweise ist z. B. die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, aufzufassen als Wasser, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radikal Acetyl: C^2H^3O, ersetzt ist, während das Essigsäureanhydrid als Wasser: H^2O, anzusehen ist, in welchem beide Wasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, vertreten sind:

$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$	$\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O$	$\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O$
Wasser	Essigsäure	Essigsäureanhydrid.

Nachdem man auf diese Weise gefunden hatte, daß sich eine große Anzahl organischer Verbindungen in einfacher Weise von dem Ammo-

niak und von dem Wasser ableiten lassen, lag der Gedanke nahe, auch alle übrigen organischen Stoffe in ähnlicher Weise mit einfachen, wasserstoffhaltigen anorganischen Verbindungen in Beziehung zu bringen. Namentlich war es Gerhardt, welcher diesen Grundgedanken der typischen Anschauungsweise weiter ausführte, indem er suchte, von den Molekülen der sogenannten Typen die Moleküle aller organischen Verbindungen durch Ersatz des Wasserstoffs durch organische Radikale abzuleiten. Als Haupt- oder Grundtypen, von denen die Moleküle der organischen Verbindungen in gedachter Weise abgeleitet wurden, wählte Gerhardt die Moleküle des Wasserstoffs, des Wassers, des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

welchen später von anderen Chemikern noch das Molekül des Methans: CH^4, zugesellt wurde.

Neben diesen Haupt- und Grundtypen stellte man noch Neben- oder abgeleitete Typen auf, zu welchen man, ausgehend von den Grundtypen, durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel oder durch Ersatz des Chlors durch Brom oder Jod, oder durch Ersatz des Stickstoffs durch Phosphor oder Arsen gelangte. Als abgeleitete Typen sind z. B. zu betrachten die Moleküle des Schwefelwasserstoffs: H^2S, des Bromwasserstoffs: HBr, des Jodwasserstoffs: HJ, des Phosphorwasserstoffs: H^3P, des Arsenwasserstoffs: H^3As, usw. Für eine größere Anzahl organischer Verbindungen reichten jedoch weder die Haupt-, noch die Nebentypen aus, da keine dieser beiden Arten von Typen eine ungezwungene Ableitung jener Stoffe gestattete. Zu letzteren Verbindungen gehörten besonders die mehratomigen, d. h. die Gruppe OH mehrmal enthaltenden Alkohole, die mehrbasischen Säuren, sowie Verbindungen überhaupt, welche mehrwertige Radikale enthielten. Alle diese Verbindungen machten die Aufstellung der sogenannten multiplen Typen unumgänglich notwendig. Unter letzteren verstand man einfache Multipla der Haupt- oder der Nebentypen, deren Moleküle in Dampfform jedoch ebenfalls nur den Raum von zwei Volumen einnehmen. Man hat diese multiplen Typen auch als sekundäre oder tertiäre bezeichnet, im Gegensatze zu den Haupttypen und den Nebentypen, welche man als primäre auffaßte. Solche multiple Typen sind z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2, \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3, \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2, \quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \text{ usw.}$$

Zu den Verbindungen, welche sich von multiplen Typen ableiten, zählen z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

Äthylenglykol — Bernsteinsäure — Glycerin — Succinamid.

Mit der Aufstellung der multiplen Typen ging eine schärfere Unterscheidung der Wertigkeit der einzelnen Radikale Hand in Hand. Man unterschied zwischen ein-, zwei- und dreiatomigen, oder ein-, zwei- und dreiwertigen Radikalen, je nachdem dieselben die Fähigkeit besaßen, in den Typen ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, oder je nachdem sie ein, zwei oder drei freie Affinitätseinheiten enthielten (vgl. S. 30). Die Unterscheidung der Radikale nach ihrer Wertigkeit fand nicht allein bei den organischen Radikalen statt, sondern wurde auch bald auf anorganische Atomkomplexe, welche den Charakter von Radikalen besitzen, ausgedehnt. So nahm man z. B. in der Salpetersäure das einwertige Radikal Nitroxyl: NO^2, in der Schwefelsäure das zweiwertige Radikal Sulfoxyl: SO^2, in der Phosphorsäure das dreiwertige Radikal Phosphoryl: PO, usw. an und schrieb die Formeln der betreffenden Säuren, entsprechend der typischen Anschauungsweise:

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure.

Indem man so die wichtigsten der anorganischen Säuren, entsprechend den analogen organischen Verbindungen, vom Typus Wasser ableitete, übertrug man auch gleichzeitig die Typentheorie von dem organischen Gebiete auf das anorganische. Mit derselben Berechtigung, mit der die Typentheorie die organischen Verbindungen von den Typen durch Einführung von organischen Radikalen an Stelle von Wasserstoffatomen ableitete, suchte sie auch in analoger Weise die anorganischen Stoffe mit den gleichen Typen in Beziehung zu bringen, indem sie unter Berücksichtigung der Wertigkeit annahm, daß in denselben der Wasserstoff ganz oder teilweise durch andere Elemente oder durch anorganische Radikale ersetzt sei. Vom Typus Wasser leiten sich z. B. ab die anorganischen Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$
Wasser	Unterchlorige Säure	Kaliumhydroxyd	Kaliumoxyd

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\}O$
Salpetersäure	Kaliumnitrat	Salpetersäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}S\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Ba\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}SO^2\\Zn\end{matrix}\right\}O^2$
Wasser (sekund. Typus)	Monothionige Säure	Baryumhydroxyd	Schwefelsäure	Zinksulfat usw.

Bei der Anwendung der typischen Formeln ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieselben, gleichgültig, ob sie die Zusammensetzung organischer oder anorganischer Stoffe zum Ausdruck bringen, keineswegs ein Bild geben von der Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls der betreffenden Verbindungen. Die typischen Formeln sind nichts anderes, als eine einfache übersichtliche Schreibweise, aus der sich die verschiedenen Beziehungen, Analogien

und Umsetzungen zwischen den einzelnen Verbindungen leicht in anschaulicher Weise erkennen lassen. Es würde daher dem Wesen der typischen Auffassungsweise bei weitem mehr entsprechen, wenn dieselbe als Typenschreibweise und nicht als Typentheorie bezeichnet würde.

Trotzdem die Typenschreibweise die Konstitution der Verbindungen in keiner Weise veranschaulicht, ist es doch nicht zu verkennen, daß sie einen wesentlichen Einfluß auf die Entwickelung der Chemie, besonders der organischen Chemie, ausübte, indem sie eine übersichtliche und anschauliche Klassifikation einer großen Anzahl von Verbindungen nach einem einfachen Prinzipe ermöglichte. Erst mit der weiteren Entwickelung der Chemie und mit der zunehmenden Komplikation der einzelnen Verbindungen stellte es sich allmählich heraus, daß die Typenschreibweise, abgesehen davon, daß sie keinen tieferen Einblick in die Konstitution der Stoffe gestattete, für die Erklärung zahlreicher chemischer Vorgänge und Erscheinungen unzureichend war. Die Anhänger der Typenschreibweise suchten zwar diesen Mängeln durch die Aufstellung neuer, komplizierterer Typen, der sogenannten gemischten oder Kombinationstypen (Vereinigung zweier verschiedener Typen zu einem Molekül, z. B. H.H, HH.O; NH_3, HH.O) zu begegnen, ohne jedoch dieselben zu beseitigen. Ja, es ging sogar durch diese komplizierten Typen die ursprüngliche Klarheit und Übersichtlichkeit der typischen Schreibweise mehr oder minder verloren.

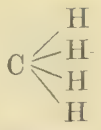
Diese Mängel der Typenschreibweise und vor allem das Bestreben, einen tieferen Einblick zu gewinnen in die Konstitution der Verbindungen und in die Lagerung der Atome innerhalb der Verbindungsmoleküle drängten allmählich zu einer eingehenderen Begründung der Affinitätserscheinungen und führten so zu der gegenwärtig herrschenden Theorie der chemischen Struktur.

Theorie der chemischen Struktur.

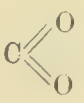
Diese Theorie, welche auch als die Theorie der Atomverkettung oder der Bindung der Elementatome in den Verbindungsmolekülen bezeichnet wird, sucht die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzuführen auf die Natur und die Anordnung der sie zusammensetzenden Elementatome. Die Formeln, welcher sich die Theorie der chemischen Struktur zu diesem Zwecke bedient, sind die Struktur- oder Konstitutionsformeln (siehe S. 23 u. f.). Unter Zugrundelegung der besonders von Frankland (1852) dargelegten Lehre der Valenz oder Wertigkeit der Elementatome (siehe I. anorgan. Teil, S. 101 u. f.), die als der Vorläufer der Atomverkettungstheorie anzusehen ist, sucht die Strukturtheorie speziell die Eigenschaften der organischen Verbindungen von der Natur des Kohlenstoffs abzuleiten. Die Grundzüge dieser Theorie entwickelten unabhängig voneinander Couper und Kekulé (1858); das Verdienst, die Strukturtheorie durch eine systematische Durchführung zur allgemeinen Geltung gebracht

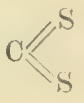
zu haben, gebührt in erster Linie Kekulé, welcher hierin von Butlerow, Lothar Meyer, Erlenmeyer und anderen in erfolgreicher Weise unterstützt wurde.

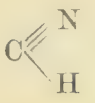
Aus der Betrachtung der einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs geht hervor, daß derselbe ein vierwertiges Element ist, mithin vier freie Affinitätseinheiten besitzt. Sind diese vier freien Affinitätseinheiten durch andere Elemente gesättigt, so ist das Kohlenstoffatom nicht mehr imstande, weitere Elementatome zu binden, die betreffende Verbindung ist daher eine gesättigte. Sind dagegen von den vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs eine oder mehrere nicht befriedigt, so ist eine derartige Verbindung eine ungesättigte. Gesättigte Kohlenstoffverbindungen sind z. B.:



Methan

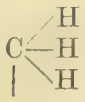


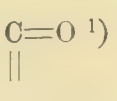




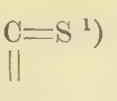
Cyanwassertoff

Als ungesättigte Kohlenstoffverbindungen fungieren z. B.:



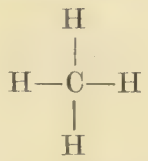


[1])



[1])

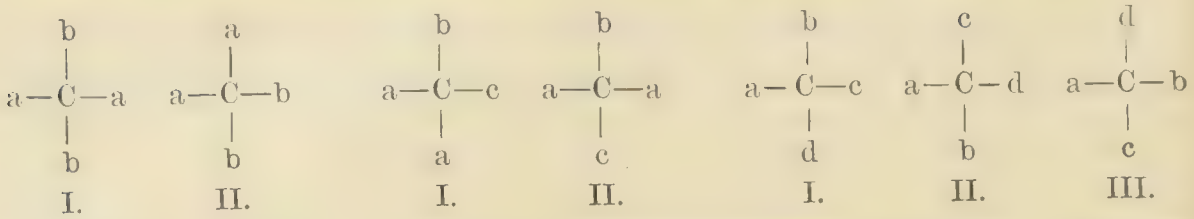
Die einfachste organische Verbindung, welche sich von einem Atom Kohlenstoff ableitet, ist das Sumpfgas oder Methan. In letzterem sind die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs durch vier Atome des einwertigen Wasserstoffs gesättigt:



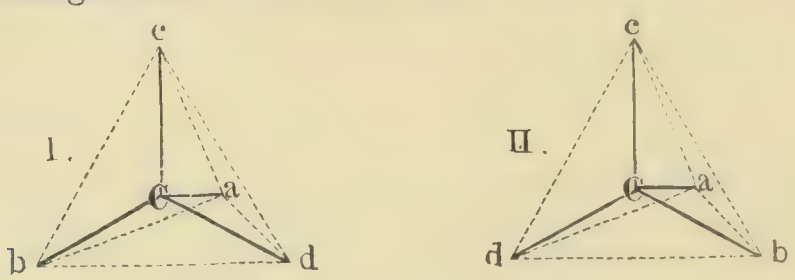
Durch die vorstehende Formel: CH^4, in welcher die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs durch Striche markiert sind, soll jedoch keineswegs ausgedrückt werden, daß diese vier Affinitätseinheiten, bezüglich die dieselben sättigenden vier Wasserstoffatome, in einer Ebene liegen, sondern sollen nur die Valenzen des Kohlenstoffatoms ihrer Bindungsweise nach zum Ausdruck gelangen. Daß die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms nicht in einer Ebene liegen können, geht aus folgenden Erwägungen hervor. Wäre dies der Fall, so müßten theoretisch zwei verschiedene Verbindungen: Caabb, zwei verschiedene Verbindungen: Caabc, und sogar drei verschiedene Verbindungen: Cabcd (a, b, c, d sollen verschiedene einwertige Elemente oder einwertige Atomkomplexe vorstellen) existieren:

---

[1]) Ob der Kohlenstoff in diesen Verbindungen, sowie in den Carbylaminen und in der Knallsäure nur zweiwertig auftritt, mag dahingestellt bleiben.



Bisher existieren jedoch von der Verbindung C a a b b, z. B. von dem Dichlormethan: CHHClCl, und von der Verbindung C a a b c, z. B. dem Dibromnitromethan: $CHBrBr(NO^2)$, nicht zwei, sondern nur je ein Vertreter, von einer Verbindung C a b c d, z. B. von der Äthylidenmilchsäure: $(CH^3)CH(OH)(CO.OH)$, nicht drei, sondern nur zwei verschiedene. Diese Tatsachen finden eine einfache Erklärung, wenn man annimmt, daß die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms räumlich derartig verteilt sind, daß sie vom Mittelpunkte eines Tetraeders (in welchen man sich das C-Atom plaziert zu denken hat) nach den vier Ecken desselben gerichtet sind. Unter diesen Bedingungen ist nur je eine Verbindung C a a b b und C a a b c, dagegen sind zwei und nicht mehr Verbindungen C a b c d denkbar [1]):



Die beiden Systeme I. und II. sind nicht identisch, vielmehr verhalten sie sich wie das Bild zum Spiegelbilde; dieselben können daher auch durch keine Drehung zur Deckung gebracht werden. Die Reihenfolge von b c d bewegt sich in I. in der Richtung des Uhrzeigers, in II. in umgekehrter Richtung.

Die einzelnen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms sind unter sich gleichwertig, da von dem Methan sich nur je ein Monosubstitutionsprodukt, z. B. nur je ein CH^3Cl, $CH^3.NH^2$, $CH^3.OH$, $CH^3.CN$, $CH^3.NO^2$ [2]) usw., ableitet.

Vereinigen sich zwei Atome Kohlenstoff miteinander, so ist die einfachste Art der Vereinigung die, daß sie sich mit je einer Affinitätseinheit gegenseitig binden. Jedes der beiden Kohlenstoffatome

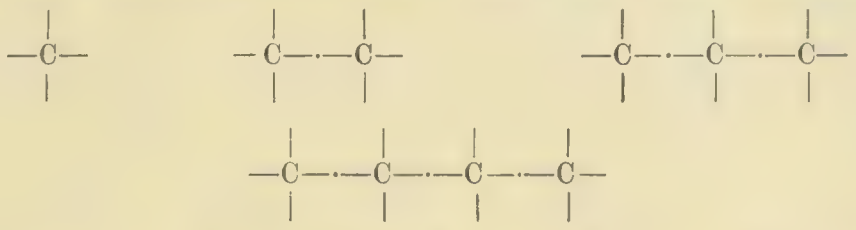
---

[1]) Es läßt sich dies leicht veranschaulichen, wenn man die Ecken zweier aus Pappe geklebten Tetraeder mit vier verschiedenen Farben bemalt. Hierdurch entstehen zwei symmetrische, wie Bild und Spiegelbild, bzw. wie rechts und links sich verhaltende, aber nicht identische Körper.

[2]) Diese Verbindungen $CH^3.CN$ und $CH^3.NO^2$ sind durch vier verschiedene Prozesse je derartig dargestellt worden, daß bei normalem Reaktionsverlauf in jedem der vier Reaktionsprodukte ein anderes Wasserstoffatom in der Verbindung CH^4 durch die einwertige Gruppe CN, bzw. NO^2 vertreten sein mußte. Obschon somit in den auf diese Weise erhaltenen vier Verbindungen $CH^3.CN$ und $CH^3.NO^2$ die Gruppe CN, bzw. NO^2 je durch eine andere Affinitätseinheit an das Kohlenstoffatom gebunden sein mußte, erwiesen sich dieselben als vollständig identisch.

behält somit noch drei, beide Kohlenstoffatome zusammen also sechs freie Valenzen, welche durch andere Elementatome gesättigt werden können. Eine derartige, aus zwei Atomen bestehende Kohlenstoffgruppe: C^2, fungiert somit als sechswertig, wie aus der wasserstoffreichsten Verbindung des Atomkomplexes C^2, dem Äthan: C^2H^6, hervorgeht. Das Zusammenhalten von sechs einwertigen und zwei vierwertigen Atomen ist in letzterer Verbindung nur denkbar, wenn die beiden vierwertigen Kohlenstoffatome sich durch je eine Affinitätseinheit gegenseitig gebunden haben. Ähnliches gilt für die Verbindungen C^3H^8, C^4H^{10} usw.

Vereinigen sich drei Atome Kohlenstoff in gleicher Weise, so werden von den in Summa vorhandenen zwölf Valenzen vier zur gegenseitigen Bindung verwendet, so daß mithin noch acht Valenzen ungesättigt bleiben, die Gruppe C^3 also achtwertig auftritt: C^3H^8. Verbinden sich vier Atome Kohlenstoff mit je einer Affinitätseinheit, so enthält die so entstehende Gruppe C^4 noch zehn freie Valenzen: C^4H^{10}.



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom erhöht sich somit bei obiger Bindungsweise die Zahl der freien Valenzen um zwei. Ein aus n Atomen Kohlenstoff bestehendes Molekül wird daher bei je einfacher Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen $2n + 2$ freie Valenzen enthalten.

Die Zahl der miteinander durch gegenseitige Bindung vereinigten Kohlenstoffatome, welche in einem Moleküle vorhanden sein kann, vermag die Zahl vier bei weitem zu überschreiten, indem der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, sich in sehr großer Atomanzahl, bis zu dreißig und mehr, zu Atomgruppen zu vereinigen. Derartige, durch gegenseitige Bindung miteinander vereinigte Gruppen oder Komplexe von Kohlenstoffatomen bezeichnet man als Kohlenstoffkerne.

Werden in den vorstehenden Kohlenstoffkernen sämtliche freie Valenzen durch Wasserstoff gesättigt, so entstehen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — Kohlenwasserstoffe —, in denen die einzelnen Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit zusammengehalten werden, oder die Kohlenstoffatome sich nur in einfacher Bindung befinden, z. B.: C^2H^6 Äthan, C^3H^8 Propan, C^4H^{10} Butan, C^5H^{12} Pentan usw. Die Reihe letzterer Kohlenwasserstoffe, in denen die darin enthaltenen Kohlenstoffkerne in der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff ihre Grenze erreicht haben, bezeichnet man als die der Grenzkohlenwasserstoffe oder als die der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Von diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen läßt sich eine große Anzahl von organischen, ebenfalls gesättigten, die Kohlenstoffatome nur in

einfacher Bindung enthaltenden Verbindungen dadurch ableiten, daß der Wasserstoff durch andere einwertige Elemente oder durch einwertige Atomgruppen ersetzt — substituiert — wird. Wird z. B. ein Atom Wasserstoff in diesen Kohlenwasserstoffen durch Chlor, Brom, Jod oder durch die einwertigen Gruppen OH: Hydroxyl, NH^2: Amid, COOH: Carboxyl usw. ersetzt, so enthalten die dadurch entstandenen Verbindungen einen gemeinsamen, unangegriffenen Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs in Gestalt eines einwertigen Radikales (s. S. 30):

C^2H^5Cl,	C^2H^5Br,	C^2H^5J,	$C^2H^5.OH$,	$C^2H^5.NH^2$,	$C^2H^5.COOH$
C^3H^7Cl,	C^3H^7Br,	C^3H^7J,	$C^3H^7.OH$,	$C^3H^7.NH^2$,	$C^3H^7.COOH$
C^4H^9Cl,	C^4H^9Br,	C^4H^9J,	$C^4H^9.OH$,	$C^4H^9.NH^2$,	$C^4H^9.COOH$
$C^5H^{11}Cl$,	$C^5H^{11}Br$,	$C^5H^{11}J$,	$C^5H^{11}.OH$,	$C^5H^{11}.NH^2$,	$C^5H^{11}.COOH$

usw.

Die Radikale C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, C^5H^{11} usw. fungieren als einwertige, da sie sämtlich nur noch eine freie Affinitätseinheit besitzen, mithin auch nur ein Atom eines einwertigen Elementes oder eine einwertige Atomgruppe zu binden vermögen. Diese einwertigen oder einatomigen Radikale, welche ihrer Zusammensetzung nach auch als Alkoholradikale bezeichnet werden, enthalten somit nur ein Atom Wasserstoff weniger als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, so daß letztere als die Wasserstoffverbindungen dieser Radikale aufgefaßt werden können.

Werden in obigen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch einwertige Elemente oder durch einwertige Atomgruppen ersetzt, so erhalten die hierdurch entstandenen Verbindungen je ein zweiwertiges Radikal, nämlich die Reste C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10} usw.

$C^2H^4Cl^2$,	$C^2H^4Br^2$,	$C^2H^4J^2$,	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH'\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}NH^2\\NH^{2'}\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$
$C^3H^6Cl^2$,	$C^3H^6Br^2$,	$C^3H^6J^2$,	$C^3H^6\begin{cases}OH\\OH'\end{cases}$	$C^3H^6\begin{cases}NH^2\\NH^{2'}\end{cases}$	$C^3H^6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$

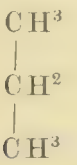
usw.

In ähnlicher Weise entstehen durch Ersatz von drei und mehr Wasserstoffatomen obiger Kohlenwasserstoffe durch drei und mehr Atome einwertiger Elemente oder durch drei und mehr einwertige Atomgruppen, Reste, welche als drei- oder mehrwertige Radikale fungieren.

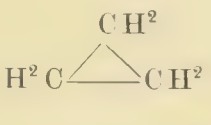
Die Wertigkeit eines organischen Radikals wird bedingt durch die Wertigkeit des darin enthaltenen Kohlenstoffkernes und die Anzahl von Valenzen, mit denen andere Elementatome an letzteren gebunden sind. Aus der Differenz letzterer beiden Faktoren ergibt sich die Wertigkeit des betreffenden Radikals. So ist z. B. das Radikal Äthyl: C^2H^5, einwertig, weil der Kohlenstoffkern C^2 an sich, wie oben erörtert, sechswertig ist und von diesen sechs Valenzen fünf durch fünf Atome des einwertigen Wasserstoffs befriedigt sind. In dem

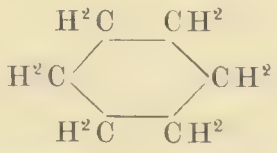
Äthyl: C^2H^5, ist somit nur noch eine (6 — 5 = 1) Affinitätseinheit ungebunden vorhanden. Dasselbe gilt für alle Alkoholradikale der Formel C^nH^{2n+1}. Radikale der Formel C^nH^{2n}, z. B.: C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8 usw., müssen hiernach als zweiwertige fungieren. In ähnlicher Weise läßt sich auch die Wertigkeit von organischen Radikalen bemessen, welche außer einwertigen Elementen noch zwei- oder mehrwertige Elemente enthalten. So ist z. B. das Radikal der Essigsäure, C^2H^3O: Acetyl, einwertig, da der Kohlenstoffkern C^2 bei einfacher Bindung sechswertig ist, und das hier angelagerte Sauerstoffatom zwei, die Wasserstoffatome drei, in Summa also fünf Valenzen repräsentieren.

Sind in einem Kohlenstoffkerne die einzelnen Kohlenstoffatome derartig miteinander vereinigt, daß jedes derselben nur mit einem oder mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, die Endkohlenstoffatome der Reihe aber nicht miteinander verbunden sind, so bildet ein solcher Kohlenstoffkern eine einfache, offene Kette, oder eine normale Kette von Kohlenstoffatomen. In solchen offenen Kohlenstoffketten befinden sich die Kohlenstoffatome in acyklischer Bindung. Sind dagegen die endständigen Kohlenstoffatome einer derartigen Kohlenstoffkette ebenfalls durch gegenseitige Bindung miteinander vereinigt, so entsteht eine geschlossene Kette oder ein Kohlenstoffring, dessen Einzelatome sich in ringförmiger oder cyklischer Bindung befinden:



Offene Kette.
Normales Propan

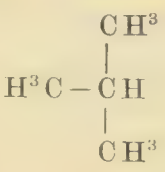




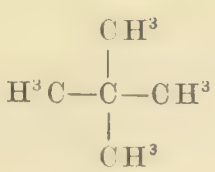
Kohlenstoffring.

Sind an dem Ringschlusse nur Kohlenstoffatome beteiligt, so bezeichnet man derartige Verbindungen als isocyklische oder carbocyklische, sind dagegen an dem Ringschlusse noch andere Elemente, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, beteiligt, so werden dieselben als heterocyklische benannt (Pyridin-, Furfuran-, Thiophenderivate, s. dort).

Seitenketten oder Nebenketten entstehen dadurch, daß mit einem Kohlenstoffatome, welches innerhalb der Kette mit noch zwei anderen verbunden ist, noch ein drittes oder viertes Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, z. B.:



Sekundäres Butan



Seitenketten,
Tertiäres Pentan.

In der Fähigkeit, welche der Kohlenstoff besitzt, eine sehr große Anzahl seiner Atome durch gegenseitige teil-

weise Sättigung ihrer Affinitäten ketten- und ringförmig miteinander zu verbinden, ist die Ursache zu suchen, daß die Kohlenstoffverbindungen an Zahl und Mannigfaltigkeit die aller anderen Elemente, denen jene Eigentümlichkeit mehr oder minder abgeht, übertreffen.

Werden in dem Kohlenwasserstoffe: CH^4, ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwertige Elemente oder durch einwertige Atomgruppen ersetzt, so ist es gleichgültig, welche von den vorhandenen Wasserstoffatomen hierbei vertreten werden, da die einzelnen Ersatzstellen in dem Methan: CH^4, wie bereits S. 42 erörtert ist, vollkommen gleichwertig sind. Dasselbe gilt auch für das Äthan: C^2H^6, wenn in demselben nur ein Atom Wasserstoff substituiert wird. Die Verbindungen:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

sind identisch. Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse bei der Substitution in Kohlenwasserstoffen von drei und mehr Atomen Kohlenstoff, indem hier die Stelle, an welcher die Substitution stattfindet, von Einfluß ist auf die Natur der hierdurch entstehenden Verbindung. Die Verbindungen:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl, \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{ferner} \quad \begin{array}{l} CH^2 . OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

sind durchaus voneinander verschieden, da die Eintrittsstelle oder der chemische Ort des Chloratoms oder der Hydroxylgruppe in beiden Stoffen nicht gleichwertig ist.

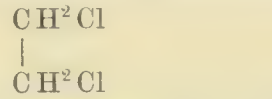
In dem Maße, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den betreffenden Kohlenwasserstoffen steigt, muß naturgemäß auch die Anzahl der der Theorie nach möglichen Substitutionsprodukte wachsen, eine Folgerung, welche durch die Erfahrung nur bestätigt wird. So sind z. B. von dem Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, der Theorie nach vier Monosubstitutionsprodukte möglich, welche in Wirklichkeit auch bekannt sind (s. Butylalkohole).

Bei dem Kohlenwasserstoff: C^5H^{12}, steigt die Zahl der möglichen Monosubstitutionsprodukte schon auf acht (s. Pentylalkohole), bei dem Kohlenwasserstoff: C^6H^{14}, auf sechszehn usw.

Ist auch von diesen, der Theorie nach möglichen Substitutionsprodukten der kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe bis jetzt nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl bekannt, so ist doch die Darstellbarkeit derselben kaum zu bezweifeln.

Werden in diesen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt, so entstehen hierdurch Verbindungen, welche an Zahl und Mannigfaltigkeit die der Theorie nach möglichen Monosubstitutionsprodukte

noch bei weitem übertreffen. So leiten sich z. B. von dem Äthan: C^2H^6, schon zwei Dichlorsubstitutionsprodukte ab, welche infolge der Verschiedenheiten, die die chemischen Orte der Chloratome zeigen, in ihren Eigenschaften wesentlich voneinander abweichen:

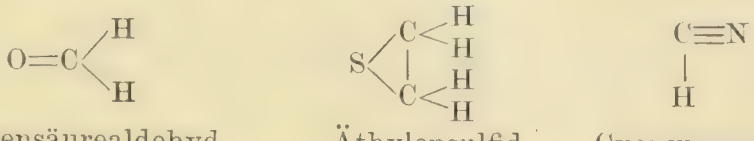


Äthylenchlorid Äthylidenchlorid.

Bei dem Propan: C^3H^8, steigt die Zahl der möglichen und tatsächlich auch bekannten Dichlorsubstitutionsprodukte bereits auf vier:

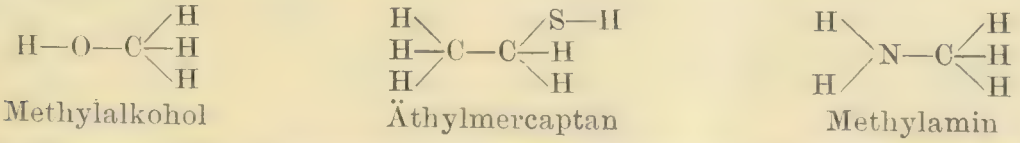
Die Anzahl der Disubstitutionsprodukte, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wird eine noch viel beträchtlichere, wenn die substituierenden Elemente oder die substituierenden Atomgruppen nicht, wie in vorstehenden Beispielen, einander gleich, sondern voneinander verschieden sind, so z. B. Wasserstoffatome gleichzeitig durch Chlor und Brom oder durch die Gruppen OH und NH^2 ersetzt werden.

Werden an einem Kohlenstoffatom oder an einem Kohlenstoffkerne Affinitäten durch mehrwertige Elemente befriedigt, so können letztere entweder mit ihren sämtlichen Valenzen an Kohlenstoff gebunden sein, oder nur mit einem Teile derselben. In letzterem Falle sind die nicht durch Kohlenstoff gesättigten Valenzen jener mehrwertigen Elemente durch andere Elemente, und zwar zumeist durch Wasserstoff befriedigt. In den Verbindungen:



Ameisensäurealdehyd Äthylensulfid Cyanwasserstoff

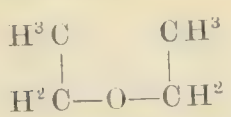
sind z. B. die gesamten Affinitätseinheiten des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs durch Valenzen des Kohlenstoffs gesättigt. In den Verbindungen:



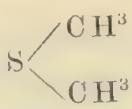
Methylalkohol Äthylmercaptan Methylamin

sind dagegen die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff nur durch je eine Affinitätseinheit an Kohlenstoff gebunden, die noch übrigbleibenden dagegen durch Wasserstoff gesättigt.

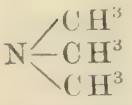
In zahlreichen organischen Verbindungen sind die Atome mehrwertiger Elemente auch in der Weise gebunden, daß die einzelnen Affinitätseinheiten derselben nicht durch die Valenzen nur eines Kohlenstoffkernes, sondern von zwei oder mehreren Kohlenstoffkernen gesättigt sind, z. B.:



Äthyläther



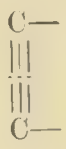
Methylsulfid



Trimethylamin.

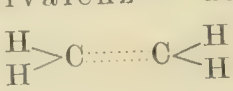
Durch letztere Art der Bindung entstehen Moleküle organischer Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffkernen.

Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome zu einem Kohlenstoffkerne, so ist, wie oben erörtert wurde, der einfachste und nächstliegende Fall der, daß sie sich durch je eine Affinitätseinheit gegenseitig binden, die Kohlenstoffatome mithin durch einfache Bindung zusammengehalten werden. Es ist jedoch eine beträchtliche Anzahl von organischen Verbindungen bekannt, deren chemisches Verhalten mit obiger Annahme nicht im Einklang steht, sondern darauf hinweist, daß zwei Kohlenstoffatome sich auch durch mehr als eine Valenz, nämlich durch zwei oder drei Valenzen gegenseitig binden, mithin durch doppelte, bezüglich durch dreifache Bindung zusammengehalten werden können, z. B.:

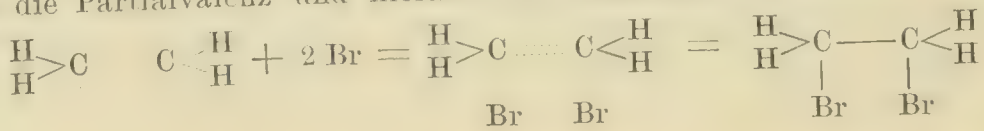


Die Kraft, mit welcher zwei doppelte, bzw. dreifach gebundene Kohlenstoffatome sich gegenseitig festhalten, entspricht jedoch nicht dem doppelten, bzw. dreifachen derjenigen Kraft, die zwischen zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen zur Geltung kommt, sondern sie bleibt nach dem thermochemischen Verhalten dieser Verbindungen erheblich dahinter zurück. Im Einklang hiermit steht die Erfahrung, daß die Moleküle dieser Verbindungen, z. B. bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln oder in der Kalischmelze, gerade an denjenigen Stellen zerfallen, an denen Kohlenstoffatome durch mehrfache Bindungen vereinigt sind.

Zur Erklärung dieses Verhaltens, sowie besonders der Additionsfähigkeit dieser Verbindungen, nimmt Thiele an, daß die Doppelbindung zwar durch zwei Affinitätseinheiten der beiden beteiligten Kohlenstoffatome bedingt wird, daß aber hierbei die gesamte Affinität nicht vollständig zum Verbrauch gelangt, so daß an jedem der beiden Kohlenstoffatome noch ein Rest derselben — eine Partialvalenz — übrigbleibt, z. B.:



Auf dem Vorhandensein dieser unbefriedigten Partialvalenzen, welche durch die nach außen gerichteten punktierten Striche angedeutet sind, beruht nach Thiele das Additionsvermögen jener Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung. Das addierend wirkende Element nimmt hierbei zunächst die Partialvalenz und hierauf die vollständige Affinität in Anspruch:



Obschon die Thielesche Anschauung viele Anhänger gefunden hat, ist doch die Hypothese des Vorhandenseins von mehrfachen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen bisher die einfachste und gebräuchlichste für die Erklärung der scheinbar ungesättigten Verbindungen geblieben; dieselbe soll daher, trotz mancher Unvollkommenheiten, im nachstehenden beibehalten werden.

Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung, so tritt der hierdurch entstandene Kohlenstoffkern vierwertig auf, indem von den ursprünglich vorhandenen acht Affinitätseinheiten je zwei, in Summa also vier, zur gegenseitigen Bindung verwendet werden. Ist in einer offenen Kohlenstoffkette nur eine derartige doppelte Bindung vorhanden, sind die übrigen Kohlenstoffbindungen dagegen sämtlich einfacher Natur, so beträgt die Zahl der ungesättigten Valenzen $2n$, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome gleich n ist:

n Atome Kohlenstoff besitzen $4n$ freie Valenzen, von diesen werden bei je einfacher Bindung $2(n-1)$ Valenzen und außerdem zu einer doppelten Bindung noch zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verbraucht, die Zahl der noch ungesättigten Affinitätseinheiten ergibt sich mithin als:

$$[4n - 2(n-1)] - 2 = 2n.$$

Durch eine ähnliche Betrachtung ergibt sich die Zahl der freien Valenzen für eine offene Kohlenstoffkette, in der von n Kohlenstoffatomen zwei durch dreifache, die übrigen durch einfache Bindung vereinigt sind, als $2n - 2$:

$$[4n - 2(n-1)] - 4 = 2n - 2.$$

Alle organischen Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthalten, bilden eine Gruppe von Stoffen, die man als die aliphatischen Verbindungen (von ἄλειφαρ, Fett) oder als die Fettkörper bezeichnet, weil die einbasischen, dieser Gruppe angehörenden Säuren fertig gebildet in den pflanzlichen und tierischen Fetten vorkommen. Erleiden die Fettkörper durch Einwirkung von Halogenen eine Umsetzung, so findet dieselbe meist durch Substitution statt, d. h. es treten dabei Halogenatome an die Stelle von Wasserstoffatomen, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^3 \\ \text{Äthan} \end{array} + 2\,Cl = HCl + \begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^3 \\ \text{Monochloräthan} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO\,.\,OH \\ \text{Essigsäure} \end{array} + 2\,Br = HBr + \begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CO\,.\,OH \\ \text{Monobromessigsäure.} \end{array}$$

Die organischen Verbindungen, deren Kohlenstoffatome zum Teil durch doppelte oder dreifache Bindung zusammengehalten werden, besitzen eine große Reaktionsfähigkeit; sie zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie sich unter dem Einflusse verschiedener Agentien leicht in Stoffe überführen lassen, in welchen die Kohlenstoffatome nur noch einfach miteinander verbunden sind — Fettkörper —. Diese Überführung

einer mehrfachen Bindung in eine einfache wird bewirkt z. B. durch Aufnahme von Wasserstoff oder durch Vereinigung mit Halogenen, und zwar vollzieht sich die Aufnahme dieser Elemente durch einfache Addition, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylen}}{CH^2{=}CH^2} + 2H = \underset{\text{Äthan}}{CH^3{-}CH^3}$$

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH{\equiv}CH} + 4Br = \underset{\text{Tetrabromäthan}}{CHBr^2{-}CHBr^2}$$

Umgekehrt können Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper durch Austritt von Wasserstoff- oder von Halogenatomen in Form von Wasser oder Halogenwasserstoff in Verbindungen mit mehrfacher Bindung übergeführt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{2\,CH^3{-}CH{:}O} = H^2O + \underset{\text{Crotonaldehyd}}{HC{=}{=}CH{-}CH{:}O\,CH^3}$$

$$\underset{\text{Äthylenchlorid}}{CH^2Cl{-}CH^2Cl} = HCl + \underset{\text{Monochloräthylen}}{CH^2{=}CHCl}$$

Wegen der Eigenschaft, sich mit Wasserstoff- oder Halogenatomen durch Addition direkt zu vereinigen, hat man die Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome zum Teil in mehrfacher Bindung enthalten, auch als ungesättigte bezeichnet. Bei dieser Bezeichnung ging man von der Annahme aus, daß in den Molekülen dieser Verbindungen wirklich freie, also nicht durch andere Atome gesättigte Valenzen vorhanden seien. Auch der Umstand, daß die Festigkeit der verschiedenen Bindungsweisen der Kohlenstoffatome sich in Wirklichkeit gerade umgekehrt gestaltet, als man nach jenen nächstliegenden Annahmen von doppelter bzw. dreifacher Bindung erwarten sollte (s. oben), hat Veranlassung zu der Vorstellung gegeben, daß in jenen Verbindungen an den Stellen, wo gewöhnlich eine doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindung angenommen wird, sich freie Valenzen vorfinden, also eine unvollständige Sättigung der Kohlenstoffaffinitäten vorhanden ist. Dem Äthylen: $CH^2{=}CH^2$, und dem Acetylen: $CH{\equiv}CH$, würden hiernach die Formeln $-CH^2-CH^2-$ bzw. $>CH-C<_{H}$ zukommen. Bei dieser Annahme ist es jedoch nicht verständlich, weshalb Verbindungen der Formel $-CH^3$ und $>CH^2$, welche eine bzw. zwei freie Affinitäten enthalten, als solche nicht existenzfähig sind, ebenso, weshalb das Äthylen stets 2, das Acetylen stets 2×2 Atome Wasserstoff oder Halogen und nicht ein bzw. drei Atome dieser Elemente addiert. Auch die geometrische Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure (s. S. 61), sowie ähnlicher Verbindungen, würde unter Annahme einfacher Kohlenstoffbin-

dung mit freien Valenzen nicht ohne weiteres eine einfache Erklärung finden.

Es ist an sich auch nicht sehr wahrscheinlich, daß, vielleicht mit Ausnahme des Kohlenoxyds: CO, überhaupt wirklich ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existieren. Auch die scheinbar ungesättigten Verbindungen repräsentieren im isolierten Zustande gesättigte Moleküle, da in denselben die Kohlenstoffatome teilweise durch mehr als je eine Affinität miteinander verbunden sind. Obschon infolgedessen die Annahme ungesättigter Verbindungen gegenwärtig aufgegeben ist, hat man doch diese Bezeichnung traditionellerweise für Verbindungen beibehalten, welche die Kohlenstoffatome zum Teil in mehrfacher Bindung enthalten, während man Stoffe, in denen die Kohlenstoffatome sich sämtlich nur in einfacher Bindung befinden, als gesättigte Verbindungen bezeichnet.

Die gesättigten, bezüglich die sogenannten ungesättigten Verbindungen kennzeichnen sich als solche somit besonders durch ihr Verhalten gegen die Halogene. Während die gesättigten Verbindungen unter dem Einflusse der Halogene, unter Entwickelung von Halogenwasserstoff, Halogensubstitutionsprodukte liefern, bilden die sogenannten ungesättigten Verbindungen mit den Halogenen, unter Aufhebung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen, direkte Additionsprodukte (vgl. S. 49 u. 50). Die sogenannten ungesättigten Verbindungen, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, addieren hierbei zwei Atome Halogen, diejenigen, welche zweimal eine doppelte Bindung oder einmal eine dreifache Bindung enthalten, addieren dagegen vier Atome Halogen.

Kaliumpermanganatlösung wirkt unter Entfärbung oxydierend auf die ungesättigten Verbindungen ein, so daß man auch hierdurch häufig letztere von den entsprechenden gesättigten Verbindungen, wenn dieselben nicht besonders der Oxydation leicht zugängliche Angriffspunkte in ihrem Molekül enthalten, unterscheiden kann.

Ozon wird von den Verbindungen mit doppelter und dreifacher Bindung, bei offener Kohlenstoffkette, zu Ozoniden addiert (s. Ölsäure, Stearolsäure). Auf die Benzolderivate wirkt Ozon weniger glatt ein.

In zahlreichen organischen Verbindungen ist zwischen den Kohlenstoffatomen nicht nur eine doppelte Bindung vorhanden, sondern finden sich deren zwei oder mehrere. Letzteres ist der Fall in der Gruppe der Diolefine, sowie vielleicht auch der Benzolderivate oder der aromatischen Verbindungen (s. dort).

Die Zahl der Wasserstoffatome, welche ein Kohlenwasserstoff enthält, gleichgültig, ob die Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen eine einfache oder zum Teil eine mehrfache ist, muß infolge der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs stets eine gerade, eine paare sein. In gleicher Weise bedingt auch die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, daß die Summe der Atome ein-, drei- oder fünfwertiger Elemente, welche sich in dem Molekül einer organischen Verbindung befinden, ebenfalls

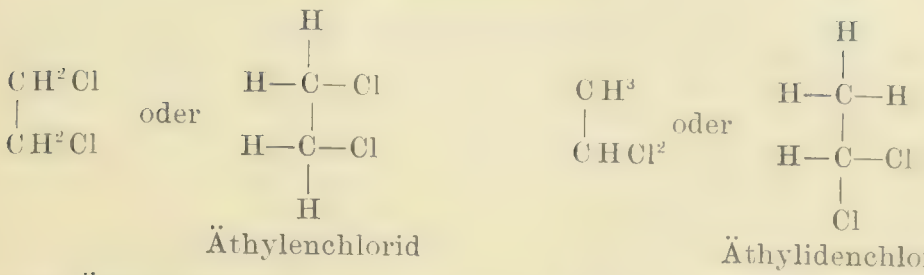
eine gerade, eine paare sein muß, da die Summe der Affinitätseinheiten der das Molekül einer organischen Verbindung zusammensetzenden Atome stets durch eine gerade Zahl ausgedrückt wird. Letzteres Gesetz bezeichnet man als das der paaren Atomzahlen.

Bei Anwendung der Theorie der chemischen Struktur ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß dieselbe auf einer ganzen Reihe von Hypothesen beruht, mit deren Fall auch diese Theorie zu einer unhaltbaren wird. Abgesehen von der schwankenden Substitutionswertigkeit der Elementatome (vgl. I. anorgan. Teil, S. 105) und dem hierdurch bedingten schwankenden Begriff der gesättigten und ungesättigten Moleküle ist die Annahme, daß sich die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen durch gegenseitige ein- oder mehrfache Bindung ketten- oder ringförmig aneinander reihen, eine hypothetische, vorläufig durch nichts direkt bewiesene. Trotz dieser hypothetischen Grundlage, auf welcher die Theorie von der Atomverkettung beruht, ist dieselbe doch für die Entwickelung der organischen Chemie von unschätzbarem Wert, denn sie ist nicht allein imstande, die wichtigsten Erscheinungen in bündiger und einleuchtender Weise zu erklären, sondern sie hat auch zur Entdeckung einer überraschend großen Anzahl von Verbindungen geführt, welche auf Grund der Theorie der chemischen Struktur sich voraussehen ließen

Isomerie.

Bei dem Studium der organischen Verbindungen beobachtet man häufig das Auftreten von Stoffen, welche bei gleicher prozentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Molekulargröße verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Solche Verbindungen werden isomere genannt (von ἰσομερής, aus gleichen Teilen zusammengesetzt). Die Ursache dieser Erscheinung ist zurückzuführen auf die verschiedene Anordnung, welche die einzelnen Elementatome innerhalb des Moleküls der betreffenden Verbindungen haben.

Als Äthylenchlorid und als Äthylidenchlorid finden z. B. zwei Verbindungen arzneiliche Anwendung, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung „C: 24,24, H: 4,04, Cl: 71,72“, gleiche empirische Formel: $C^2H^4Cl^2$, gleiche Molekulargröße: 49,5 (H = 1), besitzen und die dessen ungeachtet in ihren Eigenschaften wesentlich voneinander abweichen. Während das Äthylenchlorid bei 85° siedet und ein spez. Gew. von 1,254 bei 15° besitzt, liegt der Siedepunkt des Äthylidenchlorids bei 58,5° und beträgt das spez. Gew. des letzteren bei 15° nur 1,181 bis 1,182. Diese Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Verbindungen findet eine Erklärung in der verschiedenen Lagerung, welche die beiden Chloratome innerhalb der Moleküle dieser Verbindungen besitzen:



Äthylenchlorid Äthylidenchlorid.

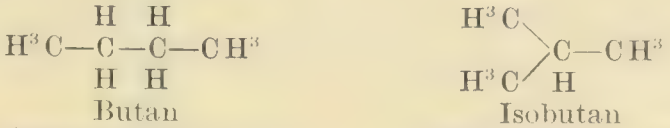
In dem Äthylidenchlorid sind somit die beiden Chloratome symmetrisch verteilt, d. h. an jedes der beiden Kohlenstoffatome ist je ein Atom Chlor gebunden, während in dem Äthylidenchlorid die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung stehen.

Je nach der Art der Anordnung, welche die Elementatome in den Molekülen isomerer Verbindungen haben, unterscheidet man Isomerie im engeren Sinne oder Strukturisomerie, und Isomerie im weiteren Sinne oder Metamerie.

a) Isomerie im engeren Sinne oder Strukturisomerie.

Die hierher gehörigen isomeren Verbindungen enthalten nur je einen Kohlenstoffkern mit je gleichem Kohlenstoffgehalte, d. h. alle in diesen Stoffen vorhandenen Kohlenstoffatome stehen direkt miteinander in Verbindung. Der Grund der Verschiedenheit, welche derartig isomere Stoffe in ihren Eigenschaften zeigen, liegt daher entweder in der verschiedenartigen Struktur dieser aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffkerne, d. h. in der verschiedenen Gruppierung der Kohlenstoffatome zueinander innerhalb dieser Kohlenstoffkerne: Kern- oder Kettenisomerie, oder in der verschiedenartigen Verteilung der mit ein und demselben, gleichatomigen Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente: Stellungs- oder Ortsisomerie.

Isomere der ersteren Art sind z. B. die beiden Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, bei welchen die Isomerie auf eine verschiedenartige Gruppierung der Kohlenstoffatome zueinander innerhalb des gleichatomigen Kohlenstoffkernes C^4 zurückzuführen ist:

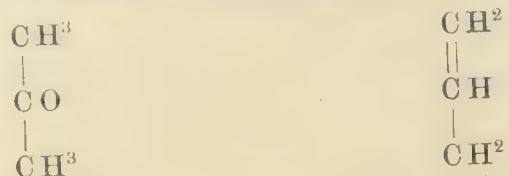


Butan (Siedepunkt $+1^0$) Isobutan (Siedepunkt -17^0)

Stellungsisomer, infolge verschiedener Verteilung der mit ein und demselben Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente oder Atomgruppen, sind z. B. die beiden oben erwähnten Verbindungen, das Äthylenchlorid und das Äthylidenchlorid, ferner die Äthylidenmilchsäure und die Äthylenmilchsäure:

Äthylidenmilchsäure Äthylenmilchsäure

Dasselbe gilt von den Verbindungen der Molekularformel C^3H^6O:



Aceton (Siedepunkt 56°)

Allylalkohol. (Siedepunkt 96 bis 97°)

In dem Maße, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den Molekülen der organischen Verbindungen, bezüglich in den darin enthaltenen Kohlenstoffkernen steigt, wächst naturgemäß auch die Verschiedenartigkeit, welche in der Stellung obwalten kann, welche die einzelnen Kohlenstoffatome einesteils zueinander, anderenteils auch zu den übrigen mit ihnen in Verbindung stehenden Elementen einzunehmen vermögen. Je kohlenstoffreicher daher die organischen Stoffe sind, um so zahlreicher müssen auch die der Theorie nach möglichen Isomeriefälle sein, eine Annahme, welche durch das Studium derartiger Verbindungen eine vollkommene Bestätigung findet.

Wird auch die Mehrzahl der Isomerien durch die gewöhnlichen Strukturformeln in bündiger Weise erklärt, so gibt es doch eine nicht unbeträchtliche Zahl von Isomeriefällen, wo jene sich als unzureichend erweisen. Die Ursache hiervon ist in dem Umstande zu suchen, daß die gewöhnlichen Strukturformeln kein volles Bild der chemischen Konstitution der betreffenden Verbindungen geben, da sie von der räumlichen Lagerung der Atome abstrahieren.

Verbindungen, deren Isomerie von der gewöhnlichen abweicht, die daher durch die gewöhnlichen Strukturformeln nicht zum Ausdruck kommt, hat man formell als alloisomere und die Erscheinung selbst als Alloisomerie bezeichnet. Eine Erklärung dieser Isomeriefälle erstrebt man durch räumliche Vorstellungen über die gegenseitige Gruppierung der Atome im Molekül. Die hierzu erforderlichen Strukturformeln werden als räumliche, oder als geometrische, oder als stereochemische bezeichnet. Letztere dienen zur Erklärung der physikalischen Isomerie im besonderen, sowie der Stereoisomerie oder geometrischen Isomerie im allgemeinen.

Physikalische Isomerie.

(Geometrische Isomerie oder Stereoisomerie.)

Eine besondere Art der Strukturisomerie bildet, wie bereits erwähnt, die physikalische Isomerie. Einige organische Verbindungen von gleicher Molekularformel zeigen bei anscheinend gleicher chemischer Konstitution und im wesentlichen gleichem chemischen Verhalten gewisse physikalische Verschiedenheiten, namentlich in der Kristallform und in dem Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl. Während die eine Art dieser isomeren Verbindungen ohne Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl, optisch inaktiv, ist, dreht die andere Art derselben die Polarisationsebene des Lichtes, ist optisch aktiv. Die Kristalle dieser

als physikalisch isomer bezeichneten Verbindungen zeigen in den optisch aktiven Formen hemiedrische Flächen und verhalten sich in der Anordnung der Flächen wie rechts zu links bzw. wie Bild zum Spiegelbild (s. Traubensäure): die beiden Kristallformen sind enantiomorph.

Man kennt z. B. drei Säuren von der Molekularformel: $C^3H^6O^3$, welche als Äthylidenmilchsäuren zu bezeichnen und durch die gleiche Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

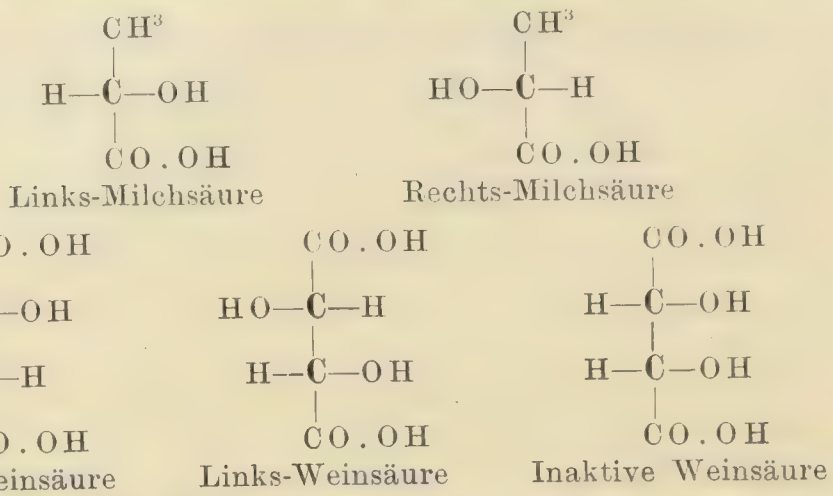
auszudrücken sind. Während jedoch die eine dieser drei Milchsäuren, welche durch Gärung des Zuckers erhalten wird, ohne Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl ist, lenkt die aus der Fleischflüssigkeit isolierte Milchsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die durch Gärung des Rohr-, Milch- oder Traubenzuckers mit Bacillus acidi laevolactici gebildete Milchsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Die inaktive Milchsäure ist jedoch nur als eine Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Milchsäure, als eine Racemform, zu betrachten.

Noch schärfer als bei den Milchsäuren, tritt die physikalische Isomerie bei den Weinsäuren auf. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab, während die anscheinend damit gleich konstituierte Linksweinsäure die Polarisationsebene um eine entsprechende Anzahl von Graden nach links dreht. Zu diesen beiden optisch aktiven Weinsäuren gesellt sich noch eine dritte physikalisch isomere Weinsäure, welche in ihren chemischen Eigenschaften und auch wohl in ihrer Konstitution mit jenen übereinstimmt, sich jedoch als optisch inaktiv erweist.

Eine Verschiedenheit in der Struktur dieser drei physikalisch isomeren Weinsäuren hat bisher nicht nachgewiesen werden können und ist nach dem chemischen Verhalten derselben auch nicht wahrscheinlich, so daß es berechtigt erscheint, die Konstitution dieser drei Weinsäuren durch die gleiche Molekularformel:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

zum Ausdruck zu bringen. Die Ursache der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ist in einer verschiedenartigen räumlichen Gruppierung der Elementatome zu suchen, welche selbst bei gleicher chemischer Bindungsart und gleicher Reihenfolge derselben wohl denkbar ist:



Le Bel und van 't Hoff haben (1874) zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß alle optisch aktiven Stoffe ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, d. h. Kohlenstoffatome, deren vier Affinitätseinheiten durch vier verschiedene Elemente oder Atomgruppen gesättigt sind, daß dagegen Verbindungen, welche keine asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten, optisch inaktiv sind. Ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom (C) ist z. B. auch in der im vorstehenden erwähnten Äthylidenmilchsäure vorhanden, wogegen die Weinsäure sogar zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (C, C) enthält. Diese Annahme von Le Bel und van 't Hoff, daß die optische Aktivität organischer Verbindungen stets an das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome geknüpft ist, hat bisher durchaus eine Bestätigung gefunden. Diese Beobachtung findet eine Stütze in der Tatsache, daß von einer Verbindung der allgemeinen Formel Cabcd, trotz gleichartiger Gruppierung der vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms, wirklich zwei Isomere denkbar sind (vgl. S. 42).

Die optische Aktivität, welche an sich durch das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome ermöglicht wird, kann jedoch durch besondere Umstände aufgehoben werden und daher nicht zum Ausdruck kommen. Alle organischen Verbindungen, welche optisch aktiv auftreten, sind auch in einer optisch inaktiven Form bekannt, die durch Vereinigung gleicher Moleküle der entsprechenden rechts- und linksdrehenden Modifikation entsteht. Diese inaktiven Modifikationen, welche als spaltbare oder als racemische Formen[1]) bezeichnet werden, können durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen der beiden optisch aktiven, entgegengesetzt drehenden Formen direkt erhalten und umgekehrt auch durch geeignete Behandlung (s. unten) wieder in dieselben zerlegt werden. Durch die Vereinigung zweier strukturidentischer Moleküle von gleich starkem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen entsteht somit ein Molekül einer optisch inaktiven Verbindung, der naturgemäß die doppelte Molekulargröße zukommen muß, z. B.:

[1]) Nach der typischen Verbindung dieser Art, der Traubensäure, *Acidum racemicum*, benannt.

Rechts-Weinsäure	+	Links-Weinsäure	=	Traubensäure
$C^4H^6O^6$		$C^4H^6O^6$		$C^8H^{12}O^{12}$

Sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in einer organischen Verbindung enthalten, so kann optische Inaktivität auch durch intramolekularen Ausgleich (s. unten) bedingt werden. Derartige inaktive Modifikationen, welche durch einfache Spaltung nicht in optisch aktive Formen zerlegt werden können, werden als nicht spaltbare bezeichnet; ihre Molekulargröße ist die gleiche, wie die der entsprechenden optisch aktiven Formen, z. B.:

Rechts-Weinsäure	Links-Weinsäure	Inaktive Weinsäure
$C^4H^6O^6$	$C^4H^6O^6$	$C^4H^6O^6$

Es liegt auf der Hand, daß zwei Verbindungen, welche sich nur durch die räumlich verschiedene Reihenfolge der mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbundenen gleichen Atome oder Atomgruppen voneinander unterscheiden, in ihren chemischen Eigenschaften, da sie strukturchemisch ja identisch sind, kaum verschieden sein können, vielmehr zum Verwechseln ähnlich sein müssen. Dagegen wird die räumlich entgegengesetzte Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbundenen gleichen Atome oder Atomgruppen auf die physikalischen Eigenschaften einen Einfluß ausüben, indem die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles abzulenken, zwar dem Werte nach gleich, jedoch der Richtung nach entgegengesetzt sein muß.

In obiger Formel der Links-Milchsäure sind die Gruppen CO.OH, OH, CH^3, H um das asymmetrische Kohlenstoffatom in linkslaufender, in der Rechts-Milchsäure dagegen in rechtslaufender Richtung angeordnet. Die inaktive Milchsäure ist als eine racemische Form (r), d. h. als eine Vereinigung gleicher Moleküle Links- (— oder l.) und Rechts- (+ oder d.) Milchsäure anzusehen:

$$l.C^3H^6O^3 + d.C^3H^6O^3 = r.C^6H^{12}O^6,$$

da dieselbe sowohl aus ihren Komponenten, durch einfaches Vermischen derselben zu gleichen Teilen gebildet, als auch durch Überführung in das Strychninsalz oder in das Zink-Ammoniumsalz wieder in dieselben zerlegt werden kann.

In obiger Formel der Rechts-Weinsäure sind gleichfalls die Gruppen CO.OH, OH und H, von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet, um ein jedes der letzteren je in rechtslaufender, in der Formel der Links-Weinsäure je in linkslaufender Richtung gruppiert; der Einfluß dieser Anordnung auf die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes muß sich somit summieren, d. h. in dem einen Falle Rechtsdrehung, in dem anderen Falle Linksdrehung bewirken. In der Formel der inaktiven Weinsäure sind die Gruppen CO.OH, OH und H um das eine asymmetrische Kohlenstoffatom in rechtslaufender, um das andere asymmetrische Kohlenstoffatom in linkslaufender Richtung gruppiert, der Einfluß dieser An-

ordnung auf die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes muß sich daher in jenen beiden Systemen gegenseitig aufheben, es muß durch innere Kompensation bzw. durch intramolekularen Ausgleich eine inaktive, und zwar nicht spaltbare Modifikation entstehen. Von dieser inaktiven Weinsäure ist die ebenfalls optisch inaktive Traubensäure durch ihre Spaltbarkeit in Rechts- und Links-Weinsäure wesentlich verschieden; die Traubensäure hat als racemische Form die doppelte Molekulargröße der Weinsäure (s. oben).

Spaltung von Racemkörpern. Werden die in der Natur vorkommenden, optisch aktiven Verbindungen künstlich dargestellt, so resultieren dieselben zunächst immer nur in inaktiver, jedoch racemischer Form. Die Überführung derselben in optisch aktive Formen, durch Spaltung in ihre Komponenten, kann daher in den meisten Fällen ohne besondere Schwierigkeit bewirkt werden. Handelt es sich hierbei um organische Säuren, so kann deren Spaltung häufig, entsprechend der Gärungsmilchsäure und Traubensäure, durch Kristallisation der Strychnin-, Brucin- oder Cinchoninsalze, sowie anorganischer Doppelsalze erreicht werden. Bisweilen wird diese Spaltung auch durch Aussaat gewisser Pilze (*Penicillium glaucum*, Schizomyceten usw.) in die wässerige Lösung der Ammoniumsalze herbeigeführt. Die Wirkung dieser Mikroorganismen erklärt sich daraus, daß dieselben die eine aktive Modifikation leichter und rascher zu assimilieren vermögen, als die andere, sie daher die inaktive, racemische Form spalten, um sich hierdurch die eine, ihrer Lebenstätigkeit konvenierende aktive Form zugänglich zu machen. Es resultiert infolgedessen bei derartigen Spaltungen schließlich nur die eine der Komponenten, bei der Gärungsmilchsäure die Rechts-Milchsäure, bei der Traubensäure die Links-Weinsäure.

Die Racemform der Mandelsäure kann durch Überführung in den Ester des l-Menthols und darauf folgende allmähliche Verseifung, wobei zunächst der d-Mandelsäureester des Menthols verseift wird, in ihre Komponenten zerlegt werden.

Die optisch inaktiven Basen (inaktiven Alkaloide) lassen sich häufig durch Kristallisation ihrer Tartrate (z. B. Coniin) oder ihrer Rhodanide (z. B. Lupanin) aktivieren. Auch die Salze der Chinasäure, der Campher-sulfosäure und Bromcamphersulfosäure lassen sich hierzu verwenden.

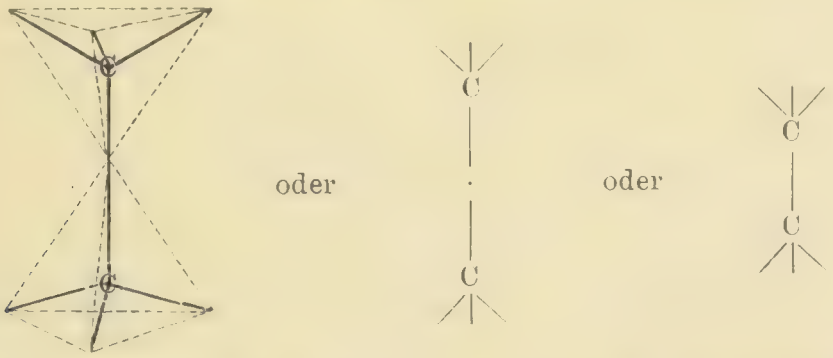
Umgekehrt lassen sich auch optisch aktive Verbindungen in optisch inaktive verwandeln, indem man dieselben für sich oder mit Wasser erhitzt oder ihre Lösung mit gewissen Agentien versetzt. (Umwandlung von r-Weinsäure in l-Weinsäure, von Hyoscyamin in Atropin [s. dort].) Auch lassen sich unter Umständen rechtsdrehende Verbindungen in linksdrehende, und umgekehrt, überführen, wenn man dieselben mit Pyridin oder Chinolin auf 140 bis 170° erhitzt (vgl. auch Zirkularpolarisation).

Bringt man die Rechts- und die Linksform einer organischen Verbindung in äquivalenter Menge in Lösung zusammen, so vereinigen sie sich meist sehr leicht zu der Racemform.

Die geometrische Isomerie oder Stereoisomerie zweier Verbindungen kann nicht nur durch das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome, sondern auch durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder durch ringförmige Bindung sämtlicher Kohlenstoff-

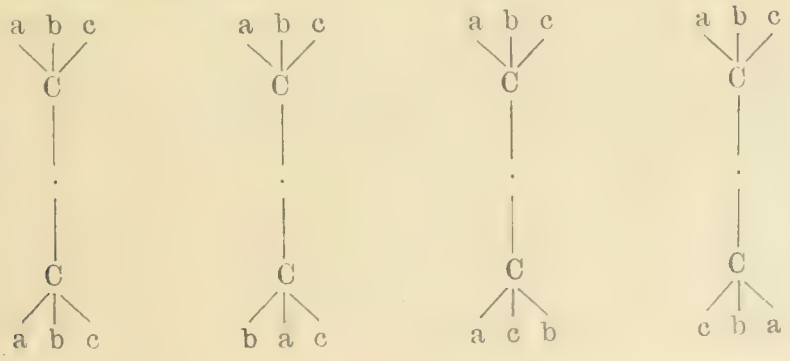
atome, oder endlich durch ringförmige Bindung überhaupt, bedingt sein. Bei den Isomeren der ersteren Art, den physikalisch Isomeren, ist die Anordnung der an jedes asymmetrische Kohlenstoffatom angelagerten Elemente oder Atomgruppen nur soweit verschiedenartig, als sich Bild vom Spiegelbilde, oder Rechts von Links unterscheidet (vgl. oben). In derartig isomeren Molekülen herrscht mithin derselbe chemische Gleichgewichtszustand, die Isomerie derselben kommt mithin auch nur in ihren physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck, während in chemischer Beziehung kaum Verschiedenheiten obwalten. Bei den Isomeren der zweiten Art, schlechtweg als geometrisch Isomere oder Stereoisomere bezeichnet, tritt der Unterschied in der Anordnung der an jene doppelt gebundenen Kohlenstoffatome angelagerten Elemente oder Atomgruppen weit schärfer, als bei den physikalisch Isomeren, hervor. Die Isomerie kommt daher hier auch durch die Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften zur Geltung, wie z. B. bei der Fumarsäure und Maleïnsäure (s. unten).

Wie S. 42 erörtert, sind die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, in dessen Mitte sich das Kohlenstoffatom befindet. Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome durch einfache Bindung (s. S. 43), so dürfte dies räumlich in der Weise geschehen, daß sich die zwei Tetraeder mit je einer Ecke berühren, so daß eine Doppelpyramide mit sechs Ecken gebildet wird:



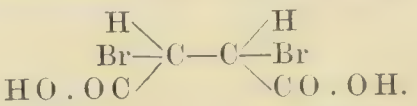
Werden die drei Affinitätseinheiten dieser beiden Kohlenstoffatome je durch drei verschiedene einwertige Elemente oder Atomgruppen: a, b, c gesättigt, so können von der Verbindung:

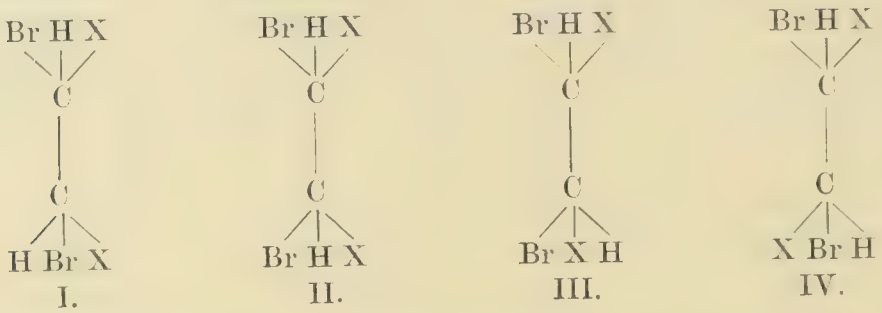
vier geometrisch Isomere entstehen:



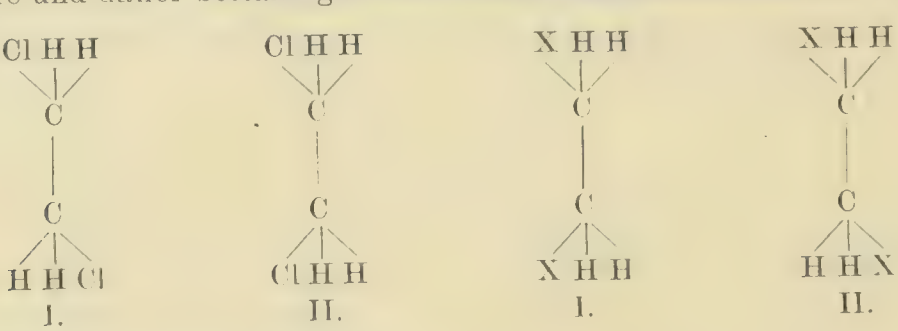
Von einigen derartigen, asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen existieren in der Tat mehrere isomere, z. B. von den Dioxybernsteinsäuren (Weinsäuren, s. S. 56), von vielen anderen ist dagegen nur ein Vertreter bekannt, und wahrscheinlich auch nur existenzfähig.

In letzterem Falle hat man nach van 't Hoff anzunehmen, daß die zwei miteinander verbundenen Tetraeder unabhängig voneinander um eine gemeinsame Achse rotieren können. Bei dieser Rotation werden dann die mit dem einen Kohlenstoffatom verbundenen Elemente oder Atomgruppen, nach Maßgabe ihres chemischen Charakters, auf die mit dem anderen Kohlenstoffatom verbundenen eine Anziehung oder Abstoßung ausüben. Die Drehung der beiden Tetraeder wird daher sich so vollziehen, daß die mit dem einen Kohlenstoffatom verbundenen elektropositiven Elemente oder Atomgruppen sich den mit dem anderen Kohlenstoffatom verbundenen elektronegativen in der Stellung möglichst zu nähern suchen. Infolgedessen wird meist eine sogenannte „begünstigte" Stellung oder „begünstigte Konfiguration" eingenommen werden, in welcher die betreffenden Verbindungen für gewöhnlich nur existenzfähig sind. Von den vier theoretisch möglichen Konfigurationen der Dibrombernsteinsäure (X = CO.OH):

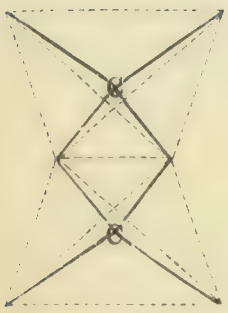




wird in Rücksicht auf die starke Anziehung, welche Brom und Wasserstoff aufeinander ausüben, nur I. die „begünstigte" und daher durch direkte Bromierung im wesentlichen nur entstehende sein. Aus dem gleichen Grunde wird das Äthylenchlorid: $ClH^2C—CH^2Cl$, nur in einer Konfiguration (I.) und nicht in zweien existieren. Das gleiche gilt von der Äthylenbernsteinsäure: $HO.OC—H^2C—CH^2—CO.OH$, von welcher die Konfiguration II. die begünstigtere und daher beständigere und allein existierende ist (X = CO.OH):

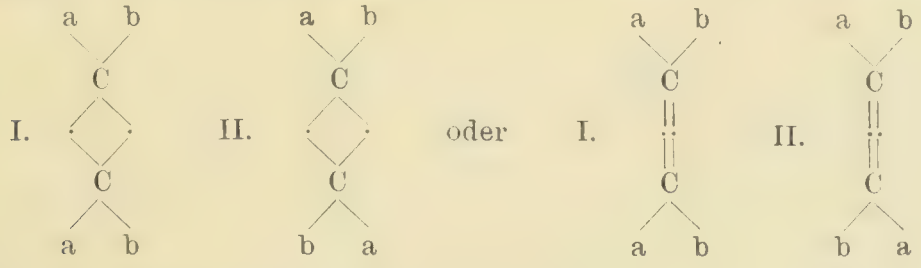


Sind zwei Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung miteinander vereinigt (s. S. 48), so erfolgt dies räumlich in der Weise, daß die beiden Kohlenstofftetraeder sich mit zwei Ecken, bezüglich mit einer Kante aneinander lagern:

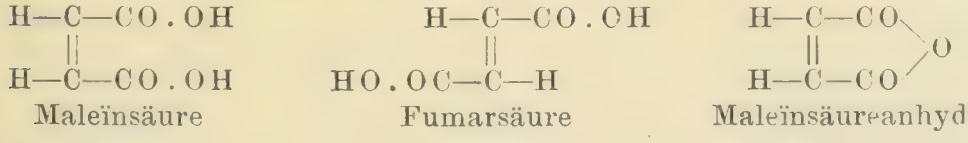


oder oder oder

Unter diesen Bedingungen ist eine freie Rotation oder Drehung der beiden Kohlenstofftetraeder um eine gemeinsame Achse, wie sie bei einfacher Bindung möglich ist (s. oben), undenkbar. Es kann höchstens eine Schwingung um die gemeinsame Kante stattfinden. Diese Annahme erhält eine Stütze dadurch, daß sich mit Hilfe derselben gewisse Isomerien von Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung in bündiger Weise erklären lassen. Werden die beiden freien Affinitätseinheiten, welche jedes Kohlenstoffatom bei doppelter Bindung noch besitzt, durch verschiedene einwertige Elemente oder Atomgruppen, z. B. a und b, gesättigt, so können bei chemisch gleicher Bindung zwei Isomere, infolge der ungleichartigen Gruppierung von a und b, auftreten:



Hierdurch findet z. B. die Isomerie der Maleïnsäure und Fumarsäure, denen je die Formel: HC—CO.OH / HC—CO.OH zukommt, eine Erklärung:



Maleïnsäure — Fumarsäure — Maleïnsäureanhydrid

Nach diesen Formeln erklärt es sich, daß die Maleïnsäure unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid bilden kann, wogegen die Fumarsäure, infolge der größeren räumlichen Entfernung der Gruppen CO.OH, hierzu nicht befähigt ist.

In Formel I. findet sich a zu a in „korrespondierender“ oder in „plansymmetrischer“ Stellung (*1'* cis, cis), in Formel II. dagegen in „centrischsymmetrischer“ oder in „axialsymmetrischer“ Stellung (*1'* cis, trans). Diese Gruppierung, durch welche auch die Isomerie zahlreicher anderer, eine doppelte Bindung enthaltender Verbindungen eine bündige Erklärung findet, wird auch als malenoide, bzw. fumaroide bezeichnet.

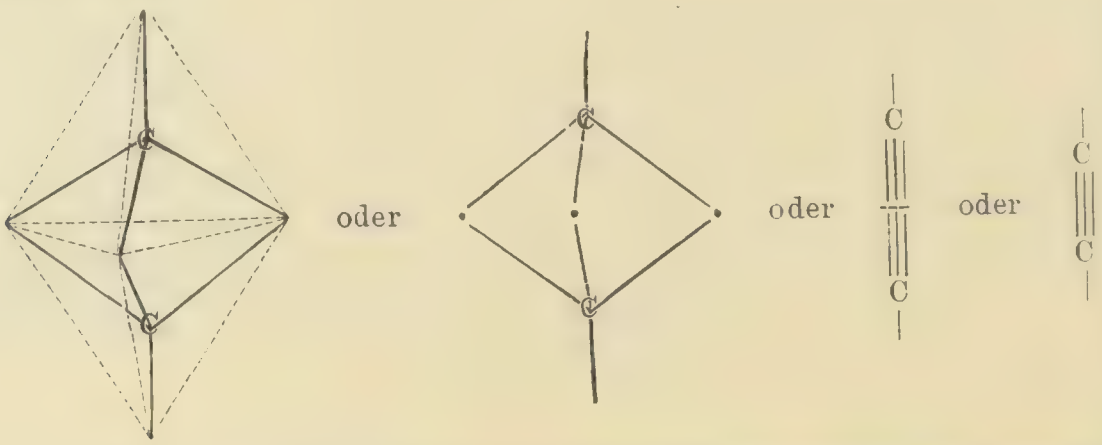
Die durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome oder durch ringförmige Bindung (s. unten) bedingte geometrische Isomerie wird auch als relative Asymmetrie, die durch asymmetrische Kohlenstoffatome bedingte als absolute Asymmetrie bezeichnet.

Zur Kennzeichnung geometrisch isomerer Verbindungen überhaupt bedient man sich des großen griechischen Gamma *Γ*, zur weiteren Differenzierung dienen dann bei absolut asymmetrischen Verbindungen die Zeichen + und —,

bei relativ asymmetrischen Verbindungen die Bezeichnungen cis und trans (s. oben), z. B.:

Rechts-Weinsäure: $C^4H^6O^6$ $l+$ $+$,
Links-Weinsäure: $C^4H^6O^6$ $l-$ $-$,
Inaktive Weinsäure: $C^4H^6O^6$ $l+$ $-$.

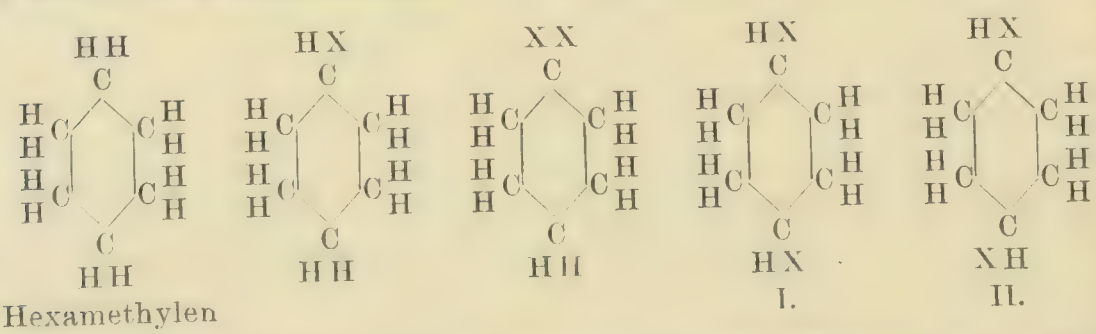
Sind zwei Kohlenstoffatome durch eine dreifache Bindung miteinander vereinigt (s. S. 48), so erfolgt dies räumlich in der Weise, daß die beiden Kohlenstofftetraeder sich mit drei Ecken, bezüglich mit einer Fläche aneinander lagern:



Da hierdurch die Beweglichkeit der beiden Kohlenstofftetraeder unmöglich ist, so sind auch geometrische Isomerien von Verbindungen der Formel $aC{\equiv}Cb$ nicht möglich.

Stereoisomerie ist auch bei ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, sowie bei ringförmiger Bindung überhaupt, wiederholt beobachtet worden. In letzteren Fällen findet die Isomerie dadurch eine Erklärung, daß die substituierenden Elemente oder Atomkomplexe zur Ebene des Kohlenstoff- und sonstigen Ringes räumlich verschieden gruppiert sind.

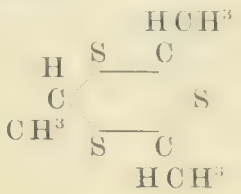
Wird z. B. in dem Hexamethylen: C^6H^{12}, ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: $CO.OH$, ersetzt, so ist nur eine Konfiguration für $C^6H^{11}.CO.OH$ denkbar, da es gleichgültig sein muß, welches der symmetrisch gruppierten Wasserstoffatome dabei ersetzt wird. Auch bei Ersatz eines zweiten Wasserstoffatoms durch $CO.OH$ ist nur eine Konfiguration möglich, wenn dasselbe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden ist, wie das erste. Ist dieses zweite Carboxyl: $CO.OH$, dagegen an ein beliebiges anderes Kohlenstoffatom gebunden, so sind je nach der räumlichen Gruppierung der beiden Carboxyle zur Ebene des Kohlenstoffringes C^6 je zwei Isomere denkbar ($X = CO.OH$):



Hexamethylen I. II.

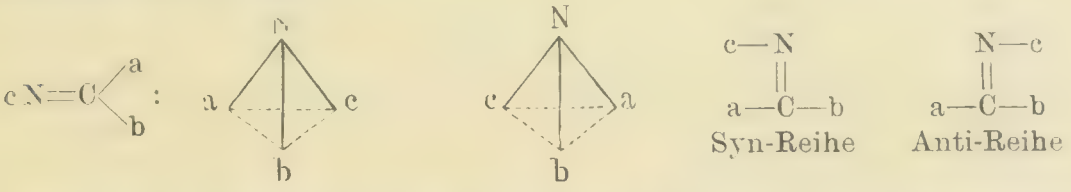
Durch die Formeln I. und II., in denen die Carboxyle wie in der Maleïn- und Fumarsäure gruppiert sind (s. oben), gelangen die beiden isomeren Hexahydro-Terephthalsäuren: $C^6H^{10}(CO.OH)^2$, zum Ausdruck.

Auf ähnliche Verhältnisse ist auch die Isomerie des α- und β-Trithioaldehyds, denen beiden die Formel:



zukommt, zurückzuführen.

Auch das Vorhandensein eines dreiwertigen Stickstoffatoms kann Veranlassung zu geometrischer Isomerie geben, wenn seine drei Affinitätseinheiten nicht in einer Ebene liegen, sondern von der Ecke eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders aus, in der sich das N-Atom befindet, zu den drei anderen Ecken hin liegend gedacht werden. Diese Annahme würde eine Erklärung geben für die Existenz je zweier Verbindungen N a b c und



Von den Verbindungen der Formel N a b c sind bisher räumlichisomere nicht bekannt, wohl aber von der Formel c N a b, deren Formen als „syn“ und „anti“ differenziert werden.

Auch von den Verbindungen N a b c d, Cl, welche ein fünfwertiges Stickstoffatom enthalten, sind mehrfach zwei Formen beobachtet, die sich durch die Löslichkeit und die Kristallform ihrer Platindoppelsalze unterscheiden und sich durch Einwirkung von Schimmelpilzen in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Verbindung überführen lassen. Diese Erscheinung wird durch die Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffs erklärt.

Asymmetrie ist auch bei den von dem vierwertigen Schwefel abgeleiteten Alkyl-Sulfoniumverbindungen: S a b c, OH, beobachtet, letztere lassen sich mit Hilfe der optisch aktiven Camphersulfosäure in optisch aktive Modifikationen zerlegen. Das sechswertige Schwefelatom scheint dagegen kein Zentrum optischer Aktivität bilden zu können.

Dem asymmetrischen, vierwertigen Schwefelatom stellt sich das asymmetrische vierwertige Zinnatom zur Seite, dessen Alkylverbindungen Sn a b c, OH ebenfalls in optisch aktiven Formen auftreten können.

Die neue Gestaltung, welche die Strukturtheorie durch die Raumchemie oder Stereochemie erfahren hat, ist für die Entwickelung der organischen Chemie von einer ganz außerordentlichen Bedeutung gewesen. Die Stereochemie hat nicht nur einen Einblick in die Ursachen zahlreicher Isomerieerscheinungen ermöglicht, welche durch die früheren Strukturformeln keine Erklärung fanden, sondern ließ auch noch nicht bekannte Verbindungen mit Sicherheit voraussehen bzw. deren theoretisch mögliche Zahl im voraus bestimmen (Chemie der Zuckerarten usw.).

Tautomerie, Pseudomerie.

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Verbindungen dargestellt worden, welche in Lösung und bei einigen Reaktionen in zwei isomeren Formen auftreten, während für den festen Zustand nur eine Form bekannt ist. Derartige Verbindungen werden als tautomer, die Erscheinung selbst als Tautomerie (von *ταὐτό*, dasselbe und *μέρος*) bezeichnet. Solche tautomere Verbindungen sind z. B.:

H—C≡N	C≡N—H	HO—C≡N	O=C=NH
Cyanwasserstoff	Isocyanwasserstoff	Cyansäure	Isocyansäure

Die Tautomerie findet eine Erklärung darin, daß jene tautomeren Verbindungen ein durch besondere Beweglichkeit innerhalb des Moleküles ausgezeichnetes Wasserstoffatom enthalten, welches in Lösung eine fortwährend wechselnde Stellung einnimmt. Zur Bezeichnung des wirklich eintretenden Bindungswechsels und der hierdurch bedingten anderen Verteilung der Wasserstoffatome im Molekül eines tautomeren Stoffes wird auch der Ausdruck „Desmotropie“ angewendet. Die durch die verschiedene Verteilung jenes „labilen“ Wasserstoffatoms zu unterscheidenden, nur in Lösung oder bei Umsetzungen auftretenden Formen eines tautomeren Stoffes werden auch als dessen „desmotrope Zustände“ oder als dessen „Pseudoformen“ bezeichnet. Die den verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechenden Konstitutionsformeln verhalten sich zueinander wie die Formeln isomerer Verbindungen. Das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der Tautomerie, bezüglich Desmotropie von der Isomerie ist jedoch das, daß unter bestimmten physikalischen Bedingungen, besonders für den festen Aggregatzustand, nur eine einzige Form des tautomeren Stoffes als stabil bekannt ist, wogegen von isomeren Verbindungen im festen und gelösten Zustande stets zwei oder mehrere Formen existieren. Die neben der stabilen Form in Lösung auftretende labile (pseudomere) Form eines tautomeren Stoffes ist als solche im isolierten Zustande nicht existenzfähig, sondern nur in Gestalt ihrer Derivate (obige Verbindungen z. B. in ihren Äthern).

Zu den tautomeren Verbindungen zählt auch der Acetessigäther, der je nach den Versuchsbedingungen in einer Hydroxyl- oder Enolform und in einer Ketonform:

—CH ‖ —C.OH	—CH^2 | —CO	CH—CO.OC^2H^5 ‖ $C(OH)CH^3$	CH^2—CO.OC^2H^5 | $CO—CH^3$
Enolform	Ketonform	Acetessigäther	

auftritt, sowie der Thioharnstoff, das Isatin usw.:

NH^2 NH | ‖ CS C.SH | | NH^2 NH^2	C^6H^4<N> | CO—C.OH	C^6H^4<NH> | CO—CO
Thioharnstoff	Laktimform	Laktamform.

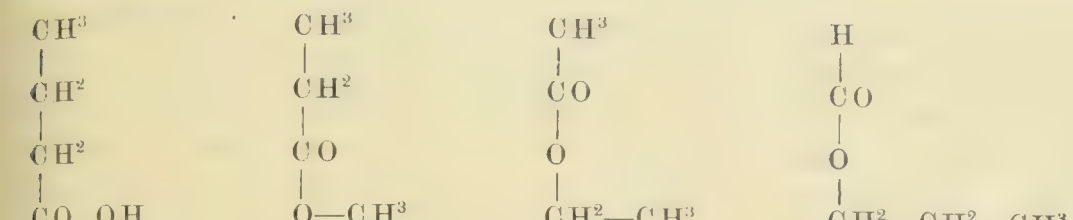
Isatin:

b) Isomerie im weiteren Sinne, Metamerie.

Als metamer oder isomer im weiteren Sinne bezeichnet man diejenigen organischen Verbindungen von gleicher Molekularformel, in denen mehrere Kohlenstoffkerne von verschiedenem Kohlenstoffgehalte vorhanden sind. In den metameren Verbindungen stehen die Kohlenstoffkerne nicht direkt miteinander in Verbindung, sondern

sind durch mehrwertige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff usw. zusammengehalten.

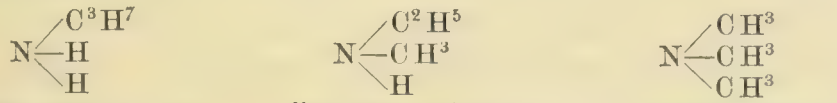
Metamer sind zum Beispiel die Verbindungen von der Molekularformel $C^4H^8O^2$:



Buttersäure — Propionsaurer Methyläther — Essigsaurer Äthyläther — Ameisensaurer Propyläther

Vorstehende metamere Verbindungen enthalten Kohlenstoffkerne von je verschiedenem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Buttersäure einen Kohlenstoffkern mit vier Atomen Kohlenstoff, die übrigen drei Verbindungen dagegen je zwei Kohlenstoffkerne mit je verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen (der propionsaure Methyläther: C^3H^5O und CH^3, der essigsaure Äthyläther: C^2H^3O und C^2H^5, der ameisensaure Propyläther: HCO und C^3H^7), welche je durch ein Atom des zweiwertigen Sauerstoffs zusammengehalten werden.

Ähnliche Verhältnisse walten ob bei den metameren Verbindungen der Molekularformel: NC^3H^9:



Propylamin — Äthyl-Methylamin — Trimethylamin

Polymerie.

Als polymer bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei gleicher prozentischer Zusammensetzung, infolge verschiedener Molekulargröße, verschiedene Molekularformeln besitzen, wovon jedoch die eine ein Multiplum der anderen ist.

Eine Gruppe polymerer Verbindungen bilden z. B. die nachstehenden Kohlenwasserstoffe, deren Formel, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung (C: 85,71, H: 14,29), ein Vielfaches von CH^2 ist:

C^2H^4 . . . . . Äthylen,
C^3H^6 . . . . . Propylen,
C^4H^8 . . . . . Butylen,
C^5H^{10} . . . . . Amylen
usw.

Polymer sind ebenfalls die Verbindungen:

CH^2O . . . . . Formaldehyd,
$C^2H^4O^2$ . . . . . Essigsäure,
$C^3H^6O^3$ . . . . . Milchsäure,
$C^4H^8O^4$ . . . . . Dioxybuttersäure,
$C^6H^{12}O^6$ . . . . . Traubenzucker,

deren Formel, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung (C: 40,0, H: 6,67, O: 53,33), einem Multiplum von CH^2O entspricht.

Homologie und homologe Reihen.

Als homolog oder als isolog bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei chemisch ähnlicher Konstitution sich in ihren Formeln nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt an $n(CH^2)$ unterscheiden, deren Molekulargewichte mithin nur um $n \times 14$ differieren. Lassen sich derartige Verbindungen in Reihen ordnen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung nur durch $n(CH^2)$ unterscheiden, und zwar derartig, daß vom Anfangsgliede ausgehend jedes darauf folgende CH^2 mehr enthält, als das vorhergehende, so bezeichnet man solche Reihen als homologe Reihen. Eine derartige homologe Reihe bilden z. B. die Verbindungen:

CH^4 . . .	Methan,	$CH^3.OH$ . . .	Methylalkohol,
C^2H^6 . . .	Äthan,	$C^2H^5.OH$ . . .	Äthylalkohol,
C^3H^8 . . .	Propan,	$C^3H^7.OH$ . . .	Propylalkohol,
C^4H^{10} . . .	Butan,	$C^4H^9.OH$ . . .	Butylalkohol,
C^5H^{12} . . .	Pentan,	$C^5H^{11}.OH$ . . .	Pentylalkohol
usw.		usw.	

Die einzelnen Glieder derartiger homologer Reihen zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit. Letzteres ist jedoch nicht eine Folge der gleichartigen Differenz von $n(CH^2)$, sondern nur eine Konsequenz der chemisch ähnlichen Konstitution, welche an sich als Hauptbedingung der Homologie zu betrachten ist. Es können organische Verbindungen sich wohl durch $n(CH^2)$ unterscheiden, ohne daß dadurch eine Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften derselben bedingt wird. So sind z. B. der Acetaldehyd, der Allylalkohol und das Methyl-Äthylketon durchaus nicht als homolog zu bezeichnen, da diese Verbindungen, obschon sich ihre Molekularformeln durch $n(CH^2)$ unterscheiden und sie infolgedessen scheinbar eine homologe Reihe bilden, doch in ihrer Konstitution keine Ähnlichkeit besitzen:

C^2H^4O . . . Acetaldehyd $CH^3—COH$,
C^3H^6O . . . Allylalkohol $CH^2=CH—CH^2.OH$,
C^4H^8O . . . Methyl-Äthylketon $CH^3—CO—C^2H^5$.

Da die homologen Verbindungen chemisch ähnliche Konstitution haben, sie mithin in der Struktur in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, so ist der chemische Charakter derselben stets der gleiche. Entweder sind sie, wie obige Beispiele zeigen, ihrer Natur nach sämtlich Kohlenwasserstoffe, oder sämtlich Alkohole, oder sie sind sämtlich Säuren oder sämtlich Basen usw. Die Glieder einer homologen Reihe lassen sich daher auch durch eine einzige allgemeine Formel ausdrücken, z. B. obige Kohlenwasserstoffe durch die Formel: C^nH^{2n+2}, obige Alkohole durch die Formel: $C^nH^{2n+1}.OH$, worin n durch jede beliebige ganze Zahl von 1 bis 30 ersetzt werden kann.

Die Übereinstimmung der Glieder homologer Reihen in chemischer Beziehung gibt sich weiter noch dadurch zu erkennen, daß dieselben bei der Einwirkung chemischer Agenzien analoge Zersetzungsprodukte liefern, welche ihrerseits wieder unter sich homolog sind. So liefern z. B. obige (primären) Alkohole bei der Oxydation sämtlich zunächst Aldehyde und bei weiterer Oxydation organische Säuren, welche ihrerseits wieder homologe Reihen bilden:

CH^2O . . .	Formaldehyd,	CH^2O^2 . . .	Ameisensäure,
C^2H^4O . . .	Acetaldehyd,	$C^2H^4O^2$ . . .	Essigsäure,
C^3H^6O . . .	Propionsäurealdehyd,	$C^3H^6O^2$ . . .	Propionsäure,
C^4H^8O . . .	Buttersäurealdehyd,	$C^4H^8O^2$ . . .	Buttersäure,
$C^5H^{10}O$ . . .	Pentylsäurealdehyd,	$C^5H^{10}O^2$ . . .	Pentylsäure,
	usw.		usw.

Auch die analogen Umsetzungen der Glieder homologer Reihen lassen sich durch eine allgemeine Formelgleichung zum Ausdruck bringen, z. B. die Umwandlung sämtlicher obiger Alkohole in obige Aldehyde und Säuren durch die gemeinsamen Gleichungen:

$$C^nH^{2n+1}.OH + O = C^nH^{2n}O + H^2O,$$
$$C^nH^{2n}O + O = C^nH^{2n}O^2$$

Auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften zeigen die Glieder homologer Reihen häufig bemerkenswerte Regelmäßigkeiten. Letztere treten besonders hervor in den Schmelz- und Siedepunkten, sowie in dem Molekularvolumen und den Refraktionsäquivalenten derselben (s. dort).

Die Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften der Glieder einer homologen Reihe ist eine um so größere, je näher dieselben darin zueinander stehen. So ist z. B. die Ameisensäure der Essigsäure außerordentlich ähnlich, dagegen unterscheidet sie sich schon sehr wesentlich von der Octylsäure und noch mehr von der Stearinsäure, welche der gleichen homologen Reihe angehören.

Allgemeines Verhalten organischer Verbindungen gegen Agenzien.

Die Veränderungen, welche organische Verbindungen unter dem Einfluß von Agenzien erleiden, hängen nicht nur ab von der Art des Reagens und den bei der Einwirkung obwaltenden Versuchsbedingungen, sondern auch von dem chemischen Charakter der Verbindung selbst. Während die Glieder homologer Reihen, sowie organische Verbindungen, die chemisch einander verwandt sind, sich gegen Reagenzien sehr ähnlich verhalten, treten bei organischen Verbindungen von verschiedener chemischer Natur unter den gleichen Versuchsbedingungen bemerkenswerte Verschiedenheiten in dem Reaktionsverlauf auf. Aus dem bestimmten Charakter eines Reagens und der chemischen Natur jeder Gruppe von organischen Verbindungen, welche in ihren Gliedern damit in Reaktion versetzt wird, ergeben sich jedoch Gesetzmäßigkeiten, durch

welche es einesteils ermöglicht wird, den chemischen Charakter eines organischen Stoffes festzustellen, anderenteils Reaktionen in einer ganz bestimmten Richtung auszuführen. So läßt sich z. B. die Gegenwart bestimmter Gruppen oder Atomkomplexe, wie OH, SH, CO, CH:O, CO.OH, NO^2, NH, NH^2, $O.CH^3$, durch das typische Verhalten derselben gegen Reagenzien meist mit Sicherheit dartun und hierdurch die chemische Natur der untersuchten Verbindung feststellen. Ebenso läßt sich häufig die gesamte Bindungsweise der einzelnen Atome in dem Molekül eines organischen Stoffes durch das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagenzien erschließen.

Im nachstehenden soll, unter Hinweis auf den speziellen Teil dieses Buches, auf die wichtigsten der zur Charakterisierung einer organischen Verbindung benutzten Methoden und Reagenzien in gedrängter Kürze aufmerksam gemacht werden.

Nachweis von Hydroxyl: OH. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid werden in Verbindungen, welche Alkohol-Hydroxyl enthalten, so viel H-Atome durch CH^3—CO, bzw. C^6H^5—CO ersetzt, als OH-Gruppen vorhanden sind (vgl. Alkohole). Die gleiche Reaktion läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid vollziehen. Die Zahl der eingetretenen Säureradikale ist durch Analyse des Reaktionsproduktes zu ermitteln. Über das Verhalten des Phenol-Hydroxyls siehe Phenole.

Nachweis von Hydrosulfyl: SH, geschieht durch das Verhalten gegen Quecksilberoxyd und gegen Salpetersäure (s. Mercaptane).

Nachweis von Carbonyl: CO. Carbonylhaltige Verbindungen werden durch Hydroxylamin in Oxime, durch Phenylhydrazin in Phenylhydrazone, durch Semicarbazid in Semicarbazone verwandelt (s. Ketone).

Nachweis der Aldehydgruppe: CH:O. Zur Kennzeichnung der Gruppe CH:O dienen einesteils die gleichen Reagenzien, wie zum Nachweis der Carbonylgruppe, anderenteils verschiedene Spezialreaktionen (s. Aldehyde).

Nachweis der Säuregruppe: CO.OH. Die organischen Säuren kennzeichnen sich durch ihre saure Reaktion. Die Basizität ergibt sich durch die Analyse ihrer Salze oder zusammengesetzten Äther, sowie durch Titration mit Normalkalilauge.

Nachweis der Nitrogruppe: NO^2. Die Salpetersäureäther, welche die Gruppe C—O.NO^2 enthalten, zeigen explosive Eigenschaften; Kalilauge führt sie in Alkohol und Nitrate über. Die eigentlichen, die Gruppe C.NO^2 enthaltenden Nitroverbindungen werden durch Reduktion (Zinn und Salzsäure) in Amidoverbindungen verwandelt (s. Nitroverbindungen).

Nachweis der Imidgruppe: NH; geschieht durch das Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Jodalkyl (s. Aminbasen der Fettreihe und der aromatischen Reihe).

Nachweis der Amidgruppe: NH^2. Die primären, die Gruppe NH^2 enthaltenden Aminbasen kennzeichnen sich durch die Isonitrilreaktion, die Senfölreaktion, das Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Jodalkyle (s. Aminbasen und Diazoverbindungen). Säureamide, welche die Gruppe —CO.NH^2 enthalten, lassen sich leicht in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren verwandeln (s. dort).

Nachweis der Methoxylgruppe: $O.CH^3$. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,67 wird die Methoxylgruppe zu OH und

CH^3J umgesetzt; da das leicht flüchtige Jodmethyl: CH^3J, beim Einleiten in alkoholische Silbernitratlösung quantitativ Jodsilber liefert, so kann durch Wägung des letzteren die Zahl der vorhandenen $O.CH^3$-Gruppen leicht ermittelt werden (Zeissl).

Oxydation. Bei der Oxydation einer organischen Verbindung findet entweder eine direkte Aufnahme von Sauerstoff statt (s. einatomige Alkohole, Aldehyde, Alkylbenzole), oder es wird ein Teil des Kohlenstoffs als CO^2 oder in Gestalt von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure usw. abgespalten (totale oder partielle Verbrennung): Oxydation der Ketone, der Säuren der Milchsäure- und der Acrylsäurereihe usw. Der Verlauf der Oxydation hängt nicht nur von der chemischen Natur des oxydierten Stoffes ab, sondern auch von der Art des Oxydationsmittels und den Versuchsbedingungen (s. Acrylsäurereihe).

Bei den Benzolderivaten wird der Oxydationsverlauf durch die Gegenwart stark negativer Gruppen (NO^2, $CO.OH$, SO^3H) beeinflußt. Toluol: $C^6H^5.CH^3$, wird leicht durch verdünnte Salpetersäure zu Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, oxydiert, Nitrotoluol: $C^6H^4(NO^2).CH^3$, wird dagegen von diesem Oxydationsmittel kaum angegriffen, sondern nur von $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4. Auf Dinitrotoluol: $C^6H^3(NO^2)^2.CH^3$, wirkt auch letzteres Oxydationsmittel nicht ein.

Als Oxydationsmittel dienen: Sauerstoff, Ozon, H^2O^2, Chlor bei Gegenwart von Wasser, Jod, HgO, PbO^2, MnO^2 und H^2SO^4, Ag^2O, HNO^3, CrO^3, $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4, $FeCl^3$, $KMnO^4$, $K^3Fe(CN)^6$, KOH usw.

Indirekte Oxydation läßt sich häufig leicht durch Ersatz eines oder mehrerer H-Atome durch OH bewirken, indem man durch Einwirkung von Chlor oder Brom zunächst ein Halogensubstitutionsprodukt darstellt und letzteres dann mit wässeriger Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd behandelt (s. Darstellung der Alkohole und der Oxysäuren).

Reduktionen. Wasserstoff kann von organischen Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung, unter Aufhebung derselben, sowie auch von Stoffen mit einfacher Kohlenstoffbindung, direkt addiert werden [Überführung von Äthylen: C^2H^4, in Äthan: C^2H^6; von Fumarsäure und Maleïnsäure: $C^2H^2(CO.OH)^2$ in Bernsteinsäure: $C^2H^4(CO.OH)^2$; von Aldehyden in primäre Alkohole, von Ketonen in sekundäre Alkohole]. Als Reduktionsmittel dienen hierzu Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel oder Platin, sowie starke Jodwasserstoffsäure. Die Reduktion kann jedoch auch in der Entziehung von Sauerstoff (Darstellung der Aldehyde aus den entsprechenden Säuren, unter Anwendung von Calciumformiat; Überführung der Benzoësäure in Benzol durch Destillation mit Ätzkalk; von Phenol in Benzol durch Destillation mit Zinkstaub), sowie in dem Ersatz von Halogenatomen oder Sauerstoffatomen durch Wasserstoff zum Ausdruck gelangen (Reduktion der gechlorten Methane: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, CCl^4, zu Methan: CH^4, durch naszierenden Wasserstoff; Überführung der Oxysäuren in einfache Säuren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff).

Anlagerung von Wasser. Chloral und verwandte Stoffe, Säureanhydride und Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser; Säurenitrile und Säureamide verbinden sich damit erst beim Kochen unter Bildung von Ammoniumsalzen der entsprechenden Säuren (s. dort). Indirekt lassen sich ungesättigte Verbindungen mit Wasser verbinden, indem man sie zunächst mit HJ vereinigt und dann dieses Additionsprodukt mit Ag^2O digeriert (Überführung von Fumarsäure in Apfelsäure). Fumar- und Maleïnsäure nehmen bei der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung auch direkt 2 Mol. H^2O auf, unter Bildung von Traubensäure, bzw. inaktiver Weinsäure.

Abspaltung von Wasser erfolgt aus organischen Verbindungen zum Teil schon beim Erhitzen (β- und γ-Oxysäuren, Dicarbonsäuren). Bei anderen Verbindungen ist ein Erhitzen mit wasserentziehenden Agenzien: $ZnCl^2$, H^2SO^4, $KHSO^4$, P^2O^5, PCl^5, HCl, erforderlich (s. Darstellung von Äthylen, Amylen, Acroleïn, Nitrilen, Bernsteinsäureanhydrid, Apomorphin).

Anlagerung von Kohlenstoff: Synthetischer Aufbau. CO^2 verbindet sich direkt mit Natriumalkyl und Phenolnatrium (s. Essigsäure und Salicylsäure), CO mit Natronhydrat und Natriumalkoholat (s. Ameisensäure und Darstellung einbasischer Säuren). Aldehyde und Ketone addieren HCN (s. dort). Vgl. ferner Darstellung der Paraffine, der einatomigen Alkohole, der Nitrile, der ein- und zweibasischen Säuren, der Alkylbenzole, sowie die Malonsäuresynthesen, die Acetessigäthersynthesen und die Zuckersynthesen.

Abspaltung von Kohlenstoff: Synthetischer Abbau (s. Darstellung einbasischer Säuren und Zuckersynthesen).

Als Kondensationen bezeichnet man die Vereinigung zweier oder mehrerer Moleküle organischer Verbindungen, unter direkter Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, zu einem Molekül eines komplizierter zusammengesetzten, kohlenstoffreicheren Stoffes. Meist findet bei diesen Kondensationsprozessen ein Austritt von Wasser, bisweilen auch von Chlorwasserstoff statt. Besonders kondensationsfähig sind die Aldehyde und Ketone, unter Mitwirkung von etwas $ZnCl^2$, H^2SO^4, HCl oder anderen wasserentziehenden Agenzien (siehe Crotonaldehyd, Crotonsäure, Mesityloxyd, Phoron, Mesitylen, Cumarin, Zimmtsäure, sowie Pyridin- und Chinolinsynthesen). Als ein sehr kondensationsfähiger Stoff ist auch das Phtalsäureanhydrid zu bezeichnen (s. Phtaleïne).

Kondensation kann auch durch schwache Oxydationsmittel veranlaßt werden (s. Rosanilin, Dinaphtol), sowie durch wenig Natronlauge.

Polymerisation. Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe und die Aldehyde, sowie auch einige Nitrile, besitzen die Fähigkeit, mehrere Moleküle zu einer polymeren Verbindung von höherem Kohlenstoffgehalte zu vereinigen (s. dort). Ein Austritt von Wasserstoff in Form von H^2O oder HCl findet bei dem Polymerisieren nicht statt.

Einwirkung der Halogene. Chlor wirkt auf organische Verbindungen mit einfacher Kohlenstoffbindung substituierend, auf Verbindungen mit zwei- oder dreifacher Kohlenstoffbindung addierend (s. S. 49), und zwar werden, unter Aufhebung derselben, für jede Doppelbindung zwei, für jede dreifache Bindung vier Atome Chlor angelagert. Bei Gegenwart von Wasser übt das Chlor häufig eine oxydierende Wirkung aus.

Die substituierende Wirkung des Chlors wird sehr gefördert durch das Sonnenlicht, durch Erhöhung der Temperatur, sowie durch Zusatz von sogenannten Chlorüberträgern: J, JCl^3, $MoCl^5$, $FeCl^3$, $AlCl^3$. Bei der Einwirkung des Chlors auf die Paraffine substituiert dasselbe besonders an dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom; tritt noch ein zweites Chloratom ein, so substituiert es meist in der unmittelbaren Nähe des ersten, z. B.:

$$CH^3-CH^2-CH^3 + 2Cl = CH^3-CHCl-CH^3 + HCl$$
$$CH^3\ CHCl-CH^3 + 2Cl = CH^3-CCl^2-CH^3 + HCl$$

Bei Gegenwart von Chlorüberträgern ist die substituierende Wirkung des freien Chlors jedoch häufig nicht an obige Regeln geknüpft. Beim Chlorieren der Fettsäuren tritt das Chlor an das der CO.OH-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom (α-Stellung), z. B.:

$$CH^3-CH^2-CH^2-CO.OH + 2Cl = CH^3-CH^2-CHCl-CO.OH + HCl.$$

Auf die Alkohole wirkt das Chlor meist zunächst oxydierend und erst dann substituierend ein (vgl. Chloral). Über das Verhalten der Alkyl-Benzole (s. dort).

Brom verhält sich gegen organische Verbindungen ähnlich wie das Chlor; da die Einwirkung desselben jedoch etwas schwächer und langsamer vonstatten geht, ist häufig Anwendung von erhöhter Temperatur und von höherem Druck erforderlich.

Jod verbindet sich langsam durch Addition mit ungesättigten Stoffen unter Aufhebung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen, substituierend wirkt es dagegen für gewöhnlich nicht auf organische Verbindungen ein. Eine direkte Jodsubstitution tritt nur ein bei Gegenwart von HgO oder HJO^3, bzw. von Stoffen, die den freiwerdenden Jodwasserstoff binden (KOH usw.). Auch Chlorjod wirkt auf einige Verbindungen jodierend (z. B. Salicin, Saligenin).

Einwirkung des Halogenwasserstoffs. Die Einwirkungsweise des Chlorwasserstoffs ist eine sehr verschiedenartige. An ungesättigte Verbindungen lagert sich derselbe meist nur schwer an. Einatomige Alkohole werden durch Chlorwasserstoff in Chlor-Alkyle, mehratomige Alkohole in Chlorhydrine verwandelt. Auf organische Säuren ist Chlorwasserstoff ohne Einwirkung; bei Gegenwart von Alkohol entstehen dagegen zusammengesetzte Äther (s. dort). Auf Glycoside, sowie auf einige Alkaloide wirkt Salzsäure in der Wärme spaltend (z. B. Atropin), auf andere wasserentziehend (z. B. Morphin).

Bromwasserstoff verhält sich im allgemeinen wie Chlorwasserstoff, nur ist derselbe, namentlich gegen ungesättigte Verbindungen, reaktionsfähiger. Jodwasserstoff reagiert zum Teil ähnlich, wie Chlor- und Bromwasserstoff; bei höherer Temperatur und erhöhtem Druck wirkt er jedoch als starkes Reduktionsmittel.

Bei der Anlagerung des Halogenwasserstoffs an ungesättigte Verbindungen tritt das Halogenatom meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, z. B.:

$$CH^3—CH=CH^2 + HJ = CH^3—CHJ—CH^3.$$

Das gleiche gilt für die Anlagerung der OH-Gruppe bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure Cl.OH.

Einwirkung der Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Wärme wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Alkohole unter Bildung von Alkylschwefelsäuren (s. dort), bei stärkerem Erwärmen wirkt dieselbe wasserentziehend (Darstellung der Olefine), häufig sogar verkohlend. Auf Olefine wirkt Schwefelsäure lösend; bei anderen Verbindungen tritt Polymerisation ein (Terpene, Aldehyde). Benzol und seine Derivate werden durch Schwefelsäure in Sulfosäuren (s. dort) verwandelt. Über das Verhalten gegen Senföle (s. dort).

Einwirkung der Salpetersäure. Verbindungen der Fettkörperklasse, welche Alkoholhydroxyl: OH, enthalten, werden durch Salpetersäure in Salpetersäureäther, die Gruppe $—O.NO^2$ enthaltend, übergeführt (s. Nitroglycerin, Nitrocellulose usw.). Auf Verbindungen der aromatischen Reihe wirkt Salpetersäure nitrierend, die Gruppe $=C.NO^2$ bildend, ein. Viele stark sauerstoffhaltige Verbindungen der Fettreihe (z. B. Kohlenhydrate) werden von Salpetersäure, unter Bildung von CO^2 und Oxalsäure, oxydiert. Über das Verhalten der Merkaptane und Sulfone gegen Salpetersäure (s. dort).

Einwirkung der salpetrigen Säure. Salpetrige Säure ist ein wichtiges Reagens zur Kennzeichnung des Charakters der Aminbasen (s. dort und Diazoverbindungen). Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf stick-

stofffreie, sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, je nach dem chemischen Charakter und der Konstitution derselben, eigentliche Nitrosoverbindungen, welche die Gruppe $=C<^{H}_{N=O}$ enthalten, oder Isonitrosoverbindungen oder Oximidoverbindungen, die durch die Gruppe $=C=N.OH$ gekennzeichnet sind. Letztere Verbindungen entstehen auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone und Aldehyde. Die Isonitrosoverbindungen liefern mit Basen Salze, die eigentlichen Nitrosoverbindungen dagegen nicht. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion (s. dort) liefern nur die eigentlichen Nitrosoverbindungen.

Einwirkung von Halogenphosphor. Tri- und Pentahalogenverbindungen des Phosphors ersetzen Hydroxyl: OH, durch Halogen (s. Halogenverbindungen der Alkohol- und Säureradikale).

Über die Einwirkung der Magnesiumalkylhalogenide: Grignardsche Reaktion, sowie der Zinkalkyle (s. dort).

Einwirkung von Kalium- und Natriumhydroxyd. Mit Säuren und Phenolen verbinden sich die Ätzalkalien, unter Austritt von Wasser, zu Salzen. Auf zusammengesetzte Äther wirken sie verseifend (s. dort); Säureamide und Nitrile werden, unter Abspaltung von Ammoniak, in Säuren, bzw. deren Salze verwandelt (s. dort). Die Halogensubstitutionsprodukte der Fettkörper werden durch wässerige Kali- oder Natronlauge in Hydroxylderivate übergeführt; alkoholische Kali- oder Natronlauge spaltet dagegen Halogenwasserstoff ab. Auf Halogensubstitutionsprodukte des Benzols und seiner am Benzolkern substituierten Abkömmlinge ist wässerige und alkoholische Kali- oder Natronlauge im allgemeinen ohne Einwirkung; schmelzende Ätzalkalien erzeugen Phenole. Schmelzendes Kali- oder Natronhydrat bewirken häufig auch Spaltungen und zugleich Oxydation; hierbei zeigt sich bisweilen eine Verschiedenheit in der Wirkungsweise von Kali- und Natronhydrat (s. z. B. Oxalsäure).

Einwirkung der Wärme. Während viele organische Verbindungen ohne Zersetzung flüchtig sind, erleiden andere beim Erhitzen eine Zersetzung, und zwar um so leichter, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher sie sind. Im allgemeinen sind die organischen Verbindungen gegen Hitze weniger beständig, als die anorganischen. Bei den einfacheren Zersetzungen tritt hierbei nur Wasser (Anhydridbildung), bzw. CO^2 (bei mehrbasischen Säuren) aus, bei tiefer greifenden Spaltungen restiert Kohle, während flüchtige, zum Teil gasförmige, zum Teil flüssige und feste Zersetzungsprodukte entweichen (s. trockene Destillation des Holzes, der Steinkohle usw.). In einigen Fällen bewirkt erhöhte Temperatur Polymerisation (Bildung von Benzol aus Acetylen), in anderen Fällen tritt Atomverschiebung, molekulare Umlagerung, ein (s. Harnstoff, Senföle, Pyridin). Auch bei den organischen Stoffen ist für den Eintritt einer chemischen Einwirkung stets ein bestimmtes Quantum von Wärme erforderlich; bei sehr niedrigen Temperaturen tritt, ebensowenig wie bei den anorganischen Stoffen (vgl. I. anorg. Tl., S. 59) Reaktion ein.

Einwirkung des Lichtes. Das Sonnenlicht übt sowohl einen fördernden (z. B. auf die Einwirkung der Halogene), als auch einen aufhebenden Einfluß auf die zwischen den organischen Verbindungen obwaltende Affinität aus (Bleichen künstlicher Farbstoffe, Braunfärbung der Jodalkyle, Zersetzung des Chloroforms, Veränderung der Salze des Chinins und Apomorphins usw.). Bisweilen treten unter dem Einfluß des Lichtes auch molekulare Umlagerungen ein, indem diejenige Form gebildet wird, deren Entstehung mit Wärmeentwickelung verknüpft ist und sich infolgedessen durch größere Stabilität auszeichnet: Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure, von Allozimmtsäure in Zimmtsäure usw.

Einwirkung der Elektrizität. Unter dem Einfluß elektrischer Entladungen läßt sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, Acetylen und Stickstoff, sowie Cyan und Wasserstoff zu Cyanwasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Methan verbinden (s. dort). Auf die Salze organischer Säuren (s. Kohlenwasserstoffe) sowie auf die der Alkaloide (s. dort) wirkt der galvanische Strom zersetzend ein. Aromatische Nitroverbindungen lassen sich in stark schwefelsaurer Lösung durch Elektrolyse zu Amidoverbindungen reduzieren; so liefert z. B. Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$, Paraamidophenol: $C^6H^4(OH)NH^2$. Auch Pyridin: C^5H^5N, läßt sich elektrolytisch in Piperidin: $C^5H^{11}N$, verwandeln.

Über die Einwirkung von Fermenten (s. dort).

C. Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Volumverhältnisse organischer Verbindungen.

Wie bereits im I. anorg. Teile dieses Werkes, S. 90, erörtert wurde, erhält man das Molekularvolum einer gas- oder dampfförmigen chemischen Verbindung oder eines Elementes, wenn man das Molekulargewicht desselben durch das spez. Gew. in Dampfform dividiert. Je nachdem hierbei das spez. Gew. auf Luft oder auf Wasserstoff als Einheit bezogen wird, erhält man so für alle Stoffe, die sich ohne Zersetzung in Dampfform überführen lassen, die Zahl 28,9 oder 2. Alle Gase haben ein gleiches Molekularvolum, oder ihre Moleküle nehmen in Dampfform den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein. Anorganische und organische Stoffe verhalten sich in dieser Beziehung vollständig gleich, und ist auch bei letzteren das Molekularvolum vollkommen unabhängig von dem Molekulargewichte. Wird daher in einer organischen Verbindung ein Element durch ein Radikal ersetzt, so muß letzteres in Dampfform auch denselben Raum einnehmen, wie jenes Element, da durch das eintretende Radikal das Molekularvolum der betreffenden Verbindung sich in keiner Weise ändert.

Als Molekularvolum gas- oder dampfförmiger Stoffe bezeichnet man auch das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischem Volum, wobei man unter letzterem das in Cubikcentimetern ausgedrückte Volum versteht, welches 1 g dieses Stoffes unter normalen Bedingungen in Gasform einnimmt (vgl. I. anorg. Teil, S. 86). Das Molvolum (Mol oder Grammolekül = in Gramm ausgedrücktes Molekulargewicht) aller Gase ist gleich groß; dasselbe beträgt 22,4 Liter.

Die Molekularvolume flüssiger organischer Verbindungen zeigen ebenfalls gewisse Gesetzmäßigkeiten, indem die von denselben erfüllten Räume dann in einfacher Beziehung zueinander stehen, wenn letztere bei Temperaturen gemessen werden, bei welchen die Dämpfe der zu vergleichenden Flüssigkeiten gleiche Spannung haben. Zu diesem Behufe bestimmt man die Molekularvolume der zu vergleichenden Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte, also bei Temperaturen, wo die Spannung der Dämpfe eine Atmosphäre beträgt, indem man ihre Molekulargewichte durch die spez. Gew. (bei ihren Siedetemperaturen) dividiert.

So ist z. B. das spez. Gew. des Äthylalkohols bei seinem Siedepunkte $78{,}4^0 = 0{,}74$, sein spezifisches Volum daher:

$$\frac{46}{0{,}74} = 62{,}16,$$

d. h. 46 g (Molekulargewicht) Äthylalkohol nehmen bei 78,4° den Raum von 62,16 ccm ein.

Nach neueren Untersuchungen sind die Regelmäßigkeiten der Molekularvolume flüssiger Stoffe jedoch nicht an die Siedetemperatur gebunden, auch bei anderen Temperaturen, z. B. bei 0° und bei 100°, sind ähnliche, jedoch von den bei den Siedetemperaturen beobachteten verschiedene Regelmäßigkeiten konstatiert worden. Die Auffindung dieser stöchiometrischen Beziehungen für die räumlichen Verhältnisse der Flüssigkeiten ist jedoch erst von Erfolg gewesen, als man das Molekularvolum und nicht das spezifische Volum derselben dabei zugrunde legte.

Aus dem Vergleiche der Molekularvolume flüssiger organischer Verbindungen haben sich nach H. Kopp eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ergeben, welche jedoch durch neuere, die Strukturverhältnisse berücksichtigende Untersuchungen von Lossen, Brühl, R. Schiff, Horstmann und anderen vielfach als unbegründet erwiesen wurden. Es hat sich, entgegen den Angaben von Kopp, ergeben, daß das Molekularvolum keineswegs immer direkt gleich ist der Summe der an sich überhaupt kaum bestimmbaren Atomvolume, da das spez. Gew. und das Molekularvolum von der Bindungsweise der Atome und der Struktur der Moleküle abhängt. Zur Ermittelung der Gesetzmäßigkeiten der Molekularvolume ist daher stets die chemische Struktur der betreffenden Verbindungen zu berücksichtigen.

Auch isomere oder metamere Verbindungen haben daher im allgemeinen nicht dasselbe Molekularvolum, wie dies seiner Zeit von H. Kopp angenommen wurde. Neuere Beobachtungen haben dargetan, daß isomere Stoffe nicht das gleiche spez. Gew. und daher auch nicht das gleiche Molekularvolum haben. Bei den gesättigten Verbindungen, den sogenannten Fettkörpern, haben die Stoffe, welche die Kohlenstoffatome in normaler Kette enthalten, ein höheres spez. Gew., als die mit Seiten- oder Nebenketten.

Bei den Verbindungen der Fettkörperklasse haben die mit „normaler“ Kohlenstoffkette ein höheres spez. Gew. und mithin ein kleineres Molekularvolum, als die mit Seiten- oder Nebenketten (s. S. 45). Aus dem Vergleich der Molekularvolume von „gesättigten“ und „ungesättigten“ Verbindungen ergibt sich ferner, daß der Eintritt jeder „doppelten“ Bindung das Molekularvolum um etwa 4,0 erhöht. Während man erwarten sollte, daß das Vorhandensein einer „doppelten“ Bindung eine innigere und festere Bindung der Kohlenstoffatome, als bei „einfacher“ Bindung, bedingen sollte, ist hiernach gerade das Gegenteil davon der Fall (vgl. S. 48).

Die ungesättigten Verbindungen mit ringförmig angeordneten Kohlenstoffkernen, z. B. die Benzolderivate, besitzen ein wesentlich kleineres Molekularvolum, als diejenigen mit offener Kohlenstoffkette und mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome. Werden die Benzolkohlenwasserstoffe durch Reduktion in Hexahydrüre verwandelt, so entspricht die Volumzunahme dem Dreifachen von der, welche die Olefine (s. dort) bei dem Übergang in die entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe erfahren. Es würde dies eine Bestätigung der Annahme sein, daß in dem Benzol und seinen Abkömmlingen drei doppelte Bindungen enthalten sind. Die Hexahydrüre des Benzols besitzen ein beträchtlich höheres spez. Gew., mithin ein kleineres Molekularvolum als die entsprechenden, damit isomeren Olefine. Hieraus geht hervor, daß bei der Ringschließung der Kohlenstoffatome eine erhebliche Volumkontraktion stattfindet.

Durch neuere Untersuchungen von J. Traube und anderen ist auch der Beweis erbracht, daß die allgemeinen Gasgesetze, besonders unter Berück-

sichtigung der Zustandsgleichung von van der Waals[1]), auf homogene Flüssigkeiten anwendbar sind. Die Bestimmung des Molekulargewichts von Flüssigkeiten durch Messung des Temperaturkoëffizienten der Oberflächenspannung, der Verdampfungswärme usw. haben gelehrt, daß viele Stoffe im flüssigen Zustande, z. B. die gesättigten Kohlenwasserstoffe, das gleiche Molekulargewicht, wie im gasförmigen Zustande besitzen. Die Alkohole und vor allem das Wasser, sind im flüssigen Zustande mehr oder weniger polymerisiert.

Auch feste Stoffe scheinen bei der Vergleichung des spezifischen Volums mit dem Molekulargewicht und der chemischen Zusammensetzung gewisse Gesetzmäßigkeiten zu zeigen.

Schmelzpunkte und Siedepunkte organischer Verbindungen.

Bei Zufuhr von Wärme verändert eine große Zahl von organischen Verbindungen ihren Aggregatzustand, indem feste Stoffe sich verflüssigen, flüssige sich in Dampfform verwandeln, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Eine vielleicht ebenso große Anzahl von organischen Stoffen erleidet jedoch beim Erhitzen eine Zersetzung, indem das Molekül derselben, häufig unter Abscheidung von Kohle, in Moleküle einfacherer Verbindungen zerfällt.

Jede organische Verbindung zeigt im reinen, vollkommen trockenen Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar ist, einen bestimmten Schmelzpunkt, der sich durch weiteres Umkristallisieren nicht ändert. Die Bestimmung des Schmelzpunktes dient daher einesteils zur Kennzeichnung der organischen Verbindungen an sich, anderenteils zur Feststellung ihrer chemischen Reinheit. Ähnliches gilt von dem Siedepunkte unzersetzt flüchtiger Kohlenstoffverbindungen. Während der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung vom Druck kaum beeinflußt wird, ändert sich der Siedepunkt beträchtlich je nach dem obwaltenden Drucke. Jeder genauen Siedepunktsangabe ist daher die Angabe des Druckes beizufügen, unter welchem die Bestimmung zur Ausführung gelangte.

Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt organischer Stoffe hängen einesteils ab von der Anzahl und der Natur der Elemente, welche in dem Moleküle derselben enthalten sind, anderenteils aber auch von der Bindungsweise der

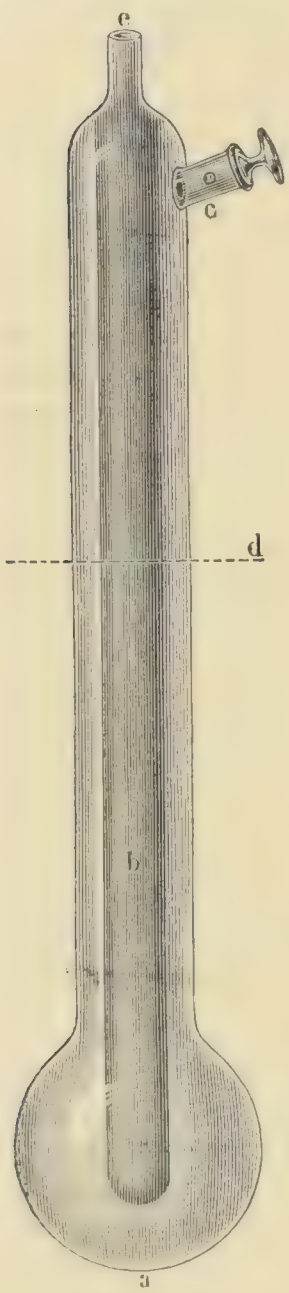
---

[1]) Die Gesetze von Gay-Lussac und von Mariotte über das Volum der Gase (s. I. anorgan. Teil, S. 85 u. 86) gelten streng nur, wenn sich dieselben im verdünnten Zustande befinden. Gase, welche durch Druck oder Temperaturerniedrigung stark komprimiert sind, zeigen dagegen mehr oder minder starke Abweichungen von diesen Gesetzen. Durch sehr hohen Druck lassen sich z. B. die Gase weniger komprimieren, als es nach dem Mariotteschen Gesetz der Fall sein sollte, das Umgekehrte ist bei geringerem Druck der Fall. Ähnlich verhält es sich bezüglich des Einflusses der Temperatur. Diese Abweichungen finden durch die Theorie von van der Waals dadurch eine Erklärung, daß mit der zunehmenden Dichte der Gase die Anziehung zwischen den Molekülen derselben immer stärker wird, so daß der nach außen wirkende Druck sich vermindert. Diese Druckverminderung ist umgekehrt proportional dem Quadrate des Gasvolumens und direkt proportional dem Quadrate der Dichte. Von dem zur Kompression angewendeten Drucke muß mithin ein mit der Zunahme der Kompression wachsender Betrag zur Aushebung der zwischen den einzelnen Gasmolekülen obwaltenden Anziehung verbraucht werden. Andererseits ist der Raum, welcher bei großer Dichte für die einzelnen Gasmoleküle übrig bleibt, kleiner als das direkt beobachtete Volum, da hiervon dasjenige Volum abgezogen werden muß, welches durch die Gasmoleküle an sich erfüllt wird. Der beobachtete Druck wird daher durch die van der Waalssche Zustandsgleichung als vergrößert, das beobachtete Volum als verkleinert in Rechnung gezogen.

Atome untereinander. Einzelne Reihen von organischen Verbindungen zeigen auch in den Schmelzpunkten und noch mehr in den Siedepunkten gewisse Regelmäßigkeiten, welche jedoch nicht derartig sind, daß dieselben gestatten, jene Temperaturen aus der Formel vorher zu bestimmen.

Im allgemeinen ist ein organischer Stoff um so leichter schmelzbar und um so leichter flüchtig, je einfacher das Molekül desselben konstituiert ist; je komplizierter dasselbe ist, um so höher liegen die Schmelz- und Siedetemperaturen und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt[1]).

Fig. 15.



Da geringe Mengen von Feuchtigkeit den Schmelzpunkt herabdrücken, so sind die zu schmelzenden Substanzen vorher sorgfältig zu trocknen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes, besonders hoch schmelzender Substanzen, wird außer den im I. anorg. Teil, S. 26, beschriebenen einfachen Apparaten bisweilen auch der von Roth eingeführte Apparat (Fig. 15) verwendet. Der Kolben *a* wird durch den Tubus *c* bis zu *d* mit flüssigem Paraffin gefüllt und der Tubus *c* durch den Stopfen so geschlossen, daß die äußere Öffnung des Tubus mit der inneren des Stopfens kommuniziert. Das mit dem Schmelzröhrchen verbundene Thermometer wird bei *e* in den als Luftbad fungierenden Hohlraum *b* derartig eingepaßt, daß sich die Thermometerkugel mit der zu schmelzenden Substanz etwa in der Mitte des unteren, kugelförmigen Teiles von *a* befindet, und dann das Paraffin langsam auf dem Drahtnetze erhitzt.

In einzelnen Reihen homologer Verbindungen läßt sich mit dem Wachstume des Kohlenstoffgehaltes auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten, ohne daß jedoch derselben Zusammensetzungsdifferenz auch dieselbe Differenz im Schmelzpunkte entspricht, z. B.:

		Schmelzpunkt
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	31,3°
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	43,5°
Myristicinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	54°
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	62,6°
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	69,3°
Cerotinsäure	$C^{26}H^{52}O^2$	79°
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	91°

Die Anfangsglieder obiger Säurereihe zeigen bezüglich des Schmelzpunktes keine Regelmäßigkeiten, indem die Ameisensäure: CH^2O^2, bei + 8,5° die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, bei + 16,5° schmilzt, wogegen die Propionsäure: $C^3H^6O^2$, und die Buttersäure: $C^4H^8O^2$, noch unter 0° flüssig sind.

Die Glieder homologer Reihen mit unpaarem Kohlenstoffgehalte haben meist einen niedrigeren Schmelzpunkt als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Verbindungen mit paarem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

---

[1]) Über die Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte im allgemeinen siehe I. anorg. Teil, S. 25 u. f. Über die Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins, des Wachses und der Fette (s. dort).

		Schmelzpunkt
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	62,6°
Margarinsäure	$C^{17}H^{34}O^2$	60°

Bei den aromatischen Disubstitutionsprodukten haben die Paraverbindungen den höchsten Schmelzpunkt. Letztere sind häufig fest, während die entsprechenden Ortho- und Metaverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

Bei den zusammengesetzten Äthern hat der Methyläther gewöhnlich einen höheren Schmelzpunkt als der Äthyläther und dieser wieder einen höheren Schmelzpunkt als der Propyläther usw.

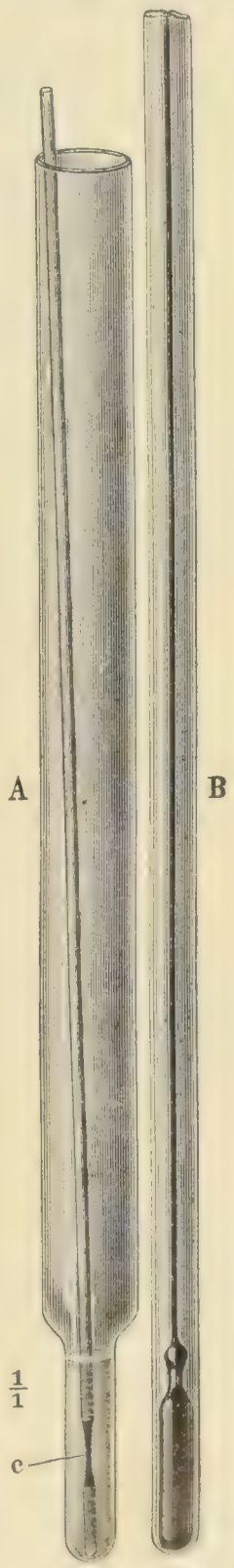
Die Übereinstimmung im Schmelzpunkt zweier Stoffe beweist ohne weiteres noch nicht deren Identität, da verschiedene Stoffe bisweilen denselben Schmelzpunkt zeigen. Mischt man jedoch derartige Stoffe innig durch Verreiben oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen und bestimmt dann den Schmelzpunkt von neuem (im letzteren Falle nach 24stündiger Aufbewahrung im Exsikkator), so schmilzt das Gemenge, bei verschiedenartigen Stoffen, meist anders als die Einzelstoffe, bei identischen Stoffen dagegen in Übereinstimmung mit den Einzelstoffen.

Der Schmelzpunkt eines Gemisches von zwei verschiedenen Verbindungen liegt bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse häufig sogar niedriger als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandteiles (s. Stearinsäure).

Manche organische Substanzen zeigen einen doppelten Schmelzpunkt, indem sie zunächst in einen „kristallinisch flüssigen“ Zustand übergehen, in welchem sie dem unbewaffneten Auge trübe flüssig, unter dem Mikroskop dagegen stark doppelbrechend erscheinen. Bei weiterem Erhitzen findet dann ein vollkommen klares Schmelzen zu einem einfach brechenden Liquidum statt. Der Benzoësäure-Cholesterinäther zeigt z. B. den ersten Schmelzpunkt bei 145°, den zweiten Schmelzpunkt bei 179° (Reinitzer). Die „kristallinisch flüssige“ Phase bezeichnet man als die der „flüssigen Kristalle“. Während von organischen Stoffen bereits über 200 aufgefunden sind, welche „kristallinisch flüssig“ erscheinen können, zeigt von anorganischen Stoffen nur das Jodsilber diese Eigenschaft.

Mehr als die Schmelzpunkte stehen die Siedepunkte[1])

Fig. 16.



[1]) Die Bestimmung des Siedepunktes kleiner Mengen einheitlicher Flüssigkeiten läßt sich leicht nach der Methode von Siwoloboff ausführen: die zu prüfende Flüssigkeit wird in den unten verengten Teil eines Glasrohres *A* (Fig. 16) gebracht und in dieselbe ein Kapillarrohr eingetaucht, welches 0,5 cm vom Ende innen zugeschmolzen (*c*) ist. Dieses Kapillarrohr wird so hergerichtet, daß man dasselbe zunächst in der Mitte, über einer kleinen Gasflamme, zusammenschmelzen läßt und es dann 0,5 ccm unter der geschlossenen Stelle abbricht. Die so beschickte Glasröhre *A* wird hierauf durch ein Stückchen Kautschukschlauch an einem Thermometer (*B*) befestigt und das Ganze schließlich, wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe I. anorg. Teil, S. 25 u. f.), im Schwefelsäure- oder Paraffinbade erhitzt.

flüssiger und flüchtiger organischer Verbindungen in einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung derselben. Besonders sind es einige homologe Reihen, in denen die Siedepunktsdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungsdifferenzen sind, d. h. daß jeder Zunahme an CH^2 auch eine bestimmte annähernd gleiche Zunahme des Siedepunktes entspricht. Diese Siedepunktsdifferenzen sind jedoch in verschiedenen homologen Reihen verschiedene, wie nachstehende Beispiele zeigen:

		Siedepunkt	Differenz
Methylalkohol	CH^4O	66°	
			} 12,4
Äthylalkohol	C^2H^6O	78,4°	
			} 19,0
Normalpropylalkohol . .	C^3H^8O	97,4°	
			} 19,6
Normalbutylalkohol . . .	$C^4H^{10}O$	117°	
			} 20,0
Normalamylalkohol . . .	$C^5H^{12}O$	137°	
Ameisensäure	CH^2O^2	100°	
			} 18
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	118°	
			} 23
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	141°	
			} 22
Normalbuttersäure	$C^4H^8O^2$	163°	
			} 22
Normalvaleriansäure . . .	$C^5H^{10}O^2$	185°	
Benzol	C^6H^6	80,5°	
			} 30,5
Methylbenzol	C^7H^8	111°	
			} 28,0
Dimethylbenzol (1, 3) . .	C^8H^{10}	139°	
			} 26,0
Trimethylbenzol (1, 3, 5) .	C^9H^{12}	165°	

Isomere Verbindungen sieden bei verschiedener Temperatur, ohne daß dabei eine Siedepunktsregelmäßigkeit zu erkennen ist. Metamere Verbindungen analoger chemischer Konstitution haben dagegen bisweilen nahezu denselben Siedepunkt, z. B.:

		Siedepunkt
Essigsaurer Methyläther	$C^2H^3O^2.CH^3$	56°
Ameisensaurer Äthyläther . . .	$CHO^2.C^2H^5$	55°

Von den Verbindungen eines und desselben Kohlenstoffkernes sieden die Wasserstoffverbindungen am niedrigsten, und zwar haben bei gleichem Kohlenstoffgehalte die wasserstoffärmeren einen höheren Siedepunkt als die wasserstoffreicheren, z. B.:

Terpen: $C^{10}H^{16}$,	Cymol: $C^{10}H^{14}$,	Naphtalin: $C^{10}H^8$,
160°	175°	218°

Von isomeren Kohlenwasserstoffen mit offener Kohlenstoffkette, sowie deren Derivaten (s. Pentylalkohole und Pentylsäuren), pflegen diejenigen den höchsten Siedepunkt zu haben, welche die wenigsten Seitenketten im Molekül enthalten (vgl. Pentan, Normales Pentan 37 bis 39°, Isopentan 30°, Tetramethylmethan 9,5°).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarrohre einzelne kleine Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist. Letztere vermehren sich dann rasch, bis sie einen ganzen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, wo das Thermometer den Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Hierauf läßt man etwas abkühlen und wiederholt die Bestimmung. Die in das untere Ende des Kapillarrohres eingetretene Flüssigkeit ist zuvor durch vorsichtiges Erwärmen daraus zu entfernen und dasselbe dann von neuem einzutauchen.

Bei den Kohlenwasserstoffen mit geschlossener Kohlenstoffkette scheint diese Regelmäßigkeit ebenfalls vorhanden zu sein, Propyl-Benzol: $C^6H^5.CH^2—CH^2—CH^3$, siedet bei 157°, Isopropyl-Benzol: $C^6H^5—CH<^{CH^3}_{CH^3}$, siedet bei 152°.

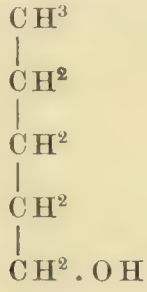
Werden in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so wird hierdurch der Siedepunkt um so mehr erhöht, je mehr Substitutionen stattgefunden haben, z. B.:

Äthan	Monochloräthan	Dichloräthan	Trichloräthan
C^2H^6	C^2H^5Cl	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^3Cl^3$
Gas	12°	58,5°	75°

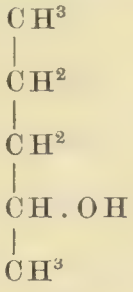
Tetrachloräthan	Pentachloräthan	Hexachloräthan
$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^5	C^2Cl^6
130°	158°	182°

Propan	Propylalkohol	Propylenglycol	Glycerin
C^3H^8	$C^3H^7.OH$	$C^3H^6(OH)^2$	$C^3H^5(OH)^3$
Gas	97°	188°	290°

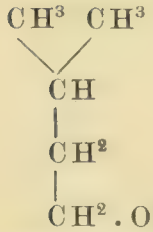
Von den isomeren Monosubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette haben die an endständigen Kohlenstoffatomen entstehenden Substitutionsprodukte gewöhnlich einen höheren Siedepunkt, als die an mittelständigen Kohlenstoffatomen gebildeten. Bei gleicher Stellung des Substituenden zeigen diejenigen Verbindungen den höchsten Siedepunkt, welche im Kohlenstoffkern die geringste Verzweigung aufweisen, z. B.:



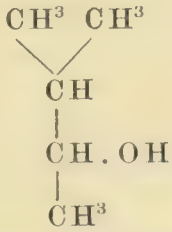
Primärer N. Pentylalkohol
137°



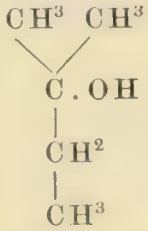
Sekundärer N. Pentylalkohol
119°



Primärer Amylalkohol
130°



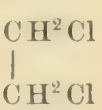
Sekundärer Amylalkohol
112,5°

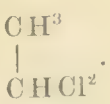


Tertiärer Amylalkohol
102,5°

Die Äther zeigen einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt als die entsprechenden Alkohole: Methyläther —21°, Methylalkohol 66°; Äthyläther 35°, Äthylalkohol 78,4°.

Bei den isomeren Disubstitutionsprodukten wird die Höhe des Siedepunktes wesentlich beeinflußt von der Stellung, welche die substituierenden Elemente oder Atomgruppen zueinander einnehmen, z. B.:

Äthylenchlorid: 
85°

Äthylidenchlorid: 
58,5°

Optisches Verhalten organischer Verbindungen.

Von den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen ist besonders das Brechungsvermögen und die Zirkularpolarisation derselben von Interesse.

a) Brechungsvermögen.

Die Brechung, welche ein Lichtstrahl erleidet, wenn er aus einem Medium in ein anderes übergeht, ist bei verschiedenen Medien eine verschiedene, für je zwei Medien findet jedoch zwischen dem Sinus des Einfallwinkels (i) und dem Sinus des Brechungswinkels (r) ein konstantes Verhältnis statt. Letzteres Verhältnis: $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, bezeichnet man als den Brechungsexponenten, den Wert $n - 1$ als das Brechungsvermögen oder als die brechende Kraft. Die lichtbrechende Kraft eines Stoffes ist abhängig von dessen chemischer Zusammensetzung, von dessen Dichtigkeit und von der obwaltenden Temperatur. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß der von Gladstone empirisch gefundene Ausdruck: $\frac{n-1}{d}$, oder die von Lorenz-Lorentz theoretisch abgeleitete Formel: $\frac{n^2-1}{(n^2+2)} \cdot \frac{1}{d}$, worin d gleich der Dichte oder dem spez. Gew. des betreffenden Mediums (bestimmt bei der gleichen Temperatur wie der Brechungsindex n) ist, für jede Substanz einen von der Temperatur unabhängigen, aber von der chemischen Natur der betreffenden Substanz abhängigen Zahlenwert darstellt. Letzterer Wert ist für flüssige, feste und auch für gasförmige Stoffe konstant, so daß er ein gemeinsames Maß der lichtbrechenden Kraft für die verschiedenen Medien bildet. Den Wert $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{(n^2+2)} \cdot \frac{1}{d}$ bezeichnet man als das spezifische Brechungsvermögen oder als die Brechungskonstante: R oder $\mathfrak{R}$. Multipliziert man diese Konstante mit dem Molekulargewichte des betreffenden Mediums (P), so erhält man das molekulare Brechungsvermögen oder das Refraktionsäquivalent: M oder $\mathfrak{M}$, des letzteren, welches in gewisser Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung des brechenden Mediums steht:

$$\mathrm{M} = P \cdot \frac{n-1}{d}, \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{M} = P \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Bei Flüssigkeiten ist es gleichgültig, welche von beiden Formeln zur Ermittelung des Refraktionsäquivalents zur Anwendung kommt. Beim Vergleich von Flüssigkeiten mit ihren Dämpfen, sowie bei Verbindungen der Benzolreihe ist nur die Formel n^2 verwendbar.

Da der Brechungsindex n für verschiedene Lichtarten wechselt, so pflegt man die Beobachtungen meist mit dem der Fraunhoferschen Linie D entsprechenden gelben Natriumlicht oder mit dem der Linie C entsprechenden roten Lichte des in Geißlerschen Röhren glühenden Wasserstoffs ($H\alpha$ anzustellen.

Die wichtigsten Resultate, welche sich bei dem Vergleiche des Refraktionsäquivalentes mit der Zusammensetzung, namentlich bei flüssigen organischen Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper, ergeben haben, sind nach Landolt folgende:

1. Isomere und metamere Verbindungen haben bei gleicher Konstitution annähernd dasselbe molekulare Brechungsvermögen, z. B.: essigsaures Methyl: $C^3H^6O^2$, = 29,36; ameisensaures Äthyl: $C^3H^6O^2$, = 29,18.

2. Das molekulare Brechungsvermögen: M, polymerer Verbindungen ist annähernd proportional den Molekulargewichten, z. B.: Essigsäure: $C^2H^4O^2$, = 21,11; Milchsäure: $C^3H^6O^3$, = 31,81.

3. In homologen Reihen steigt das molekulare Brechungsvermögen: M, mit der Zunahme um CH^2 um annähernd 7,6, z. B.: Ameisensäure: CH^2O^2, = 13,91; Essigsäure: $C^2H^4O^2$, = 21,11; Propionsäure: $C^3H^6O^2$, = 28,57; Buttersäure: $C^4H^8O^2$, = 36,22 usw. Gemenge homologer Verbindungen besitzen das gleiche Refraktionsäquivalent wie chemische Verbindungen derselben prozentischen Zusammensetzung. Ein Gemenge aus 1 Mol. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, und 1 Mol. Buttersäure: $C^4H^8O^2$, ($C^2H^4O^2 + C^4H^8O^2 = 2\,C^3H^6O^2$), besitzt das Refraktionsäquivalent 28,69, wogegen der Propionsäure: $C^3H^6O^2$, der Wert 28,57 zukommt.

Durch Vergleich des molekularen Brechungsvermögens von Verbindungen, welche sich in der Zusammensetzung nur durch ein Atom Kohlenstoff oder zwei Atome Wasserstoff oder ein Atom Sauerstoff unterscheiden, hat man auch annähernd festgestellt, welchen Anteil ein Atom jener Elemente an jenen Werten hat, und so das atomistische Brechungsvermögen der Elemente ermittelt. Die Molekularrefraktion einer flüssigen organischen Verbindung ist, unter Berücksichtigung der Bindungsweise, gleich der Summe der Atomrefraktionen der einzelnen Elemente. Die einwertigen Elemente zeigen konstante Atomrefraktion, wogegen die Atomrefraktion der mehrwertigen Elemente von der Bindungsweise beeinflußt wird. Als atomistisches Brechungsvermögen oder als Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffs hat sich für die rote Linie C des Sonnenspektrums (rote Wasserstofflinie $H\alpha$) und die Formel $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d}$ nach Brühl, bei einfacher Bindung ergeben: C = 2,37; für Wasserstoff: H, = 1,10; für Sauerstoff, einfach gebunden (Hydroxylsauerstoff): O^{I}, = 1,51, doppelt gebunden (Carbonylsauerstoff): O^{II}, = 2,33; Äthersauerstoff: O, < 1,66. In ähnlicher Weise ist ermittelt worden für Stickstoff (einfach gebunden): N, = 3,02; für Chlor: Cl, = 6,01, für Brom: Br, = 8,86 und für Jod: J, = 13,81.

Aus letzteren Werten läßt sich das molekulare Brechungsvermögen organischer Verbindungen leicht mit annähernder Richtigkeit berechnen, da, wie erwähnt, das Molekularbrechungsvermögen einer Verbindung, unter Berücksichtigung der Bindungsweise, annähernd gleich ist der Summe der Refraktionsäquivalente der sie zusammensetzenden Elemente.

Umgekehrt kann man auch bei bekanntem molekularen Brechungsvermögen aus dem atomistischen Brechungsvermögen der in einer Verbindung enthaltenen Elemente die Zusammensetzung und Bindungsweise derselben ermitteln.

Sind in organischen Verbindungen doppelte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden, so ist das molekulare Brechungsvermögen derselben größer als der aus der Summe der atomistischen Brechungsvermögen berechnete Wert, und zwar ist der Uberschuß proportional der Anzahl solcher doppelten Bindungen; er beträgt 1,84 Einheiten für eine, und $n \times 1{,}84$ Einheiten für n vorhandene Doppelbindungen, z. B.: Das molekulare Brechungsvermögen des Allylalkohols, welcher eine doppelte Bindung enthält: $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH$, wurde für die Formel $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d}$ zu 16,85 gefunden, wogegen dasselbe, gemäß obigem Gesetze, sich durch Rechnung als 17,06 ergibt:

$$(3 \times 2{,}37) + (6 \times 1{,}10) + 1{,}51 + 1{,}84 = 17{,}06.$$

Nach den Lehren der theoretischen Physik ist die Molekularrefraktion ein Maß für den von den Molekülen eingenommenen Raum. Da nun die

Molekularrefraktion durch das Vorhandensein einer Doppelbindung erhöht wird, so dürften die Atome bei Doppelbindung weiter voneinander entfernt, die Bindung derselben also eine lockerere sein als bei einfacher Bindung. Es würde dies im Einklang stehen mit der leichteren Zerreißbarkeit doppelt gebundener Kohlenstoffatome im Vergleich zu einfach gebundenen (vgl. S. 48).

Für jede dreifache Bindung erhöht sich das molekulare Brechungsvermögen einer Verbindung sogar um 2,22. Die Atomrefraktion für —C=C— beträgt $2 \times 2{,}37 + 1{,}84$, für —C≡C— dagegen $2 \times 2{,}37 + 2{,}22$. Diese Tatsachen finden bisweilen zur Entscheidung über die Konstitution organischer Verbindungen Verwendung. So bestätigt z. B. das beobachtete Refraktionsäquivalent 25,93 des Benzols: C^6H^6, das aus chemischen Gründen hierfür angenommene Vorhandensein von drei doppelten Kohlenstoffbindungen, da sich der Wert 25,93 nur unter Zurechnung von $3 \times 1{,}84$ aus dem atomistischen Brechungsvermögen ableitet:

$$(6 \times 2{,}37) + (6 \times 1{,}10) + 3 \times 1{,}84 = 26{,}34.$$

Diese Gesetzmäßigkeit ermöglicht es auch, bei den Terpenen und deren Derivaten den Übergang einer Ringbildung in eine offene Kette mit Doppelbindung zu verfolgen.

Auch für feste Stoffe läßt sich mit großer Annäherung die Refraktionskonstante aus den Refraktionskonstanten von Lösung und Lösungsmittel berechnen.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ist durch die Einführung des Abbeschen Totalrefraktometers und des Pulfrichschen Totalreflektometers zu einer so leicht und schnell ausführbaren Operation geworden, daß dieselbe zur Prüfung der Butter, der Fette, der ätherischen Öle usw. praktische Verwendung findet (s. dort).

b) Zirkularpolarisation.

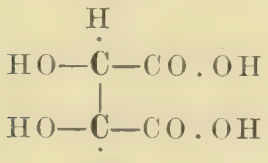
Viele organische Stoffe besitzen die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles entweder nach rechts oder nach links abzulenken. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, bezeichnet man als optisch aktive. Einzelne Stoffe sind nur im festen Zustande, nicht dagegen im gelösten oder geschmolzenen Zustande optisch aktiv, z. B. Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, andere Stoffe drehen den polarisierten Lichtstrahl in fester und in gelöster Gestalt, z. B. Strychninsulfat, während die Mehrzahl der optisch aktiven Verbindungen nur in Lösung Drehungsvermögen besitzt. Terpentinöl und Campher zeigen auch in dampfförmigem Zustande ihr ursprüngliches Drehungsvermögen.

Optisches Drehungsvermögen ist unmittelbar bis jetzt nur an solchen organischen Verbindungen beobachtet worden, welche durch den Lebensprozeß gebildet oder aus letzterem durch chemische Umwandlung erzeugt wurden. An künstlich dargestellten organischen Verbindungen ist bis jetzt eine optische Aktivität direkt nicht beobachtet. Es findet dies eine Erklärung in dem Umstande, daß hierbei die beiden entgegengesetzt drehenden aktiven Modifikationen in gleich großen Mengen gebildet werden, welche dann das Bestreben haben, sich miteinander zu einer optisch inaktiven racemischen Modifikation zu verbinden. Diese inaktiven Verbindungen können jedoch, da sie den Charakter racemischer, spaltbarer Formen tragen, in optisch aktive übergeführt, bezüglich in dieselben gespalten werden (s. S. 58).

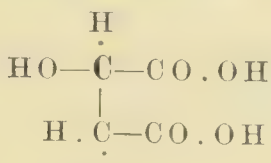
Die optische Aktivität ist nach Le Bel und van't Hoff an das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome (vgl. S. 56) geknüpft. Sind Verbindungen trotz des Vorhandenseins asym-

metrischer Kohlenstoffatome optisch inaktiv, so ist es wahrscheinlich, daß dieselben durch Vereinigung zweier optisch entgegengesetzter Modifikationen entstanden und daher auch durch geeignete Mittel in letztere zerlegbar sind, oder daß die optische Aktivität durch intramolekularen Ausgleich (vgl. S. 57, inaktive Weinsäure) aufgehoben ist.

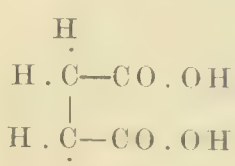
Die Derivate eines optisch aktiven Stoffes sind meist ebenfalls optisch aktiv, jedoch nur so lange, als sie noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Geht durch eine tiefergehende Reaktion die Asymmetrie verloren, so hört damit auch der neu entstandene Stoff auf, optisch aktiv zu sein. Es sind daher die Salze, Äther und sonstigen einfachen Abkömmlinge der optisch aktiven Weinsäure ebenfalls aktiv. Das gleiche gilt von der durch Reduktion der Weinsäure entstehenden Äpfelsäure, wogegen die durch weitere Reduktion der Weinsäure gebildete Bernsteinsäure, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C) mehr enthält, optisch inaktiv ist:



Weinsäure



Äpfelsäure



Bernsteinsäure

Der Grad der Drehung der Polarisationsebene hängt ab von der Natur der betreffenden Stoffe, der Konzentration der Lösung, der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der Länge der Schicht der aktiven Flüssigkeit, durch die der polarisierte Lichtstrahl hindurch zu gehen hat. Bleiben letztere Bedingungen dieselben, so ist der Grad der Drehung direkt proportional dem Gehalte der Lösung an optisch aktiver Substanz.

Um das Drehungsvermögen verschiedener organischer Stoffe miteinander vergleichen zu können, drückt man den Grad der Drehung durch den Winkel $[\alpha]$ aus, um welchen die Ablenkung bei 1 dm langer Schicht und bei einer Konzentration von 1 g optisch aktiver Substanz in 1 ccm Flüssigkeit für gelbes Licht erfolgt. Diesen Winkel $[\alpha]$ bezeichnet man als die spezifische Drehung. Die Rechtsgrade der Drehung kennzeichnet man durch +, die Linksgrade durch —. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ ergibt sich für homogene Flüssigkeiten vom spez. Gew. d nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \,.\, d}.$$

Für Lösungen ergibt sich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ allgemein nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{d \,.\, l \,.\, p},$$

in welcher α = dem für einen bestimmten Lichtstrahl beobachteten Ablenkungswinkel, l = der Länge der angewendeten Flüssigkeitssäule in Decimetern, d = der Dichte (spez. Gew.) der drehenden Flüssigkeit, p = der Gewichtsmenge aktiver Substanz in Grammen in 100 g der Lösung ist. Das spezifische Drehungsvermögen wird als $[\alpha]_D$ oder als $[\alpha]_j$ bezeichnet, je nachdem die Drehung auf die gelbe Natriumlinie D oder auf die Übergangsfarbe j bezogen ist.

Das spezifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine konstante Größe, die jedoch mit dem Wechsel der Temperatur und je nach der Art und der Menge des Lösungsmittels sehr häufig variiert. Bei der Angabe des spezifischen Drehungsvermögens ist da-

her außer der Angabe des Lichtstrahles, auf welchen sich die Drehung bezieht, auch die Angabe der Temperatur, der Konzentration und der Art der Lösung erforderlich.

Bei einigen optisch aktiven Substanzen wird die Stärke der Drehung durch die Zeit beeinflußt, welche seit der Bereitung der Lösung verstrichen ist (s. Traubenzucker). Diese Erscheinung, welche jedenfalls durch chemische Veränderungen innerhalb der Lösung bedingt wird, bezeichnet man als Birotation, Multirotation oder Metarotation. Bei derartigen Substanzen pflegt der Anfangswert und besonders der Endwert der Drehung angegeben zu werden.

Mit steigender Temperatur nimmt gewöhnlich das spezifische Drehungsvermögen ab, mit wachsender Verdünnung zu. Auch die Art des Lösungsmittels ist häufig von Einfluß auf das Drehungsvermögen. So drehen z. B. Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer Lösung dagegen nach rechts. Die Gegenwart mancher inaktiven Substanzen, z. B. von Harnstoff, Arsenigsäureanhydrid, Arsensäure, Molybdänsäure, Uransäure, erhöhen das Drehungsvermögen. Das sehr schwache Drehungsvermögen des Mannits erfährt durch Zusatz von Kali- und Natronhydrat eine Verstärkung nach links, durch Zusatz von Ammoniak, Borax und Chlornatrium eine Verstärkung nach rechts. Durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Konzentration läßt sich rechnungsmäßig der Einfluß des Lösungsmittels eliminieren und hierdurch die wahre spezifische Rotation oder die wahre Drehungskonstante, welche mit A_D bezeichnet wird, ermitteln.

Als molekulares Drehungsvermögen $[M]$ bezeichnet man den Wert, welcher sich nach der Formel:

$$[M] = \frac{P[\alpha]}{100}$$

ergibt (P = Molekulargewicht der aktiven Substanz, $[\alpha]$ = spezifisches Drehungsvermögen).

Das optische Drehungsvermögen fester organischer Stoffe scheint in einem gewissen Zusammenhange zu stehen mit der Kristallform derselben, indem nahezu alle optisch aktiven Verbindungen in hemiedrischen Formen kristallisieren (vgl. I. norgan. Teil, S. 51). Tritt ein Stoff in zwei optisch aktiven Modifikationen auf, so liegen die hemiedrischen Flächen bei linksdrehenden Substanzen auf der linken Seite, wogegen dieselben sich bei den rechtsdrehenden, auf die gleichen Flächen wie bei den linksdrehenden Kristallen bezogen, auf der rechten Seite befinden. Der eine Kristall erscheint so als das Spiegelbild des anderen (s. unter Weinsäure), die beiden Kristalle sind einander enantiomorph.

Die Racemformen zeigen in ihrer Kristallform keine enantiomorphen Bildungen. Sie unterscheiden sich ferner von den entsprechenden optisch aktiven Formen, abgesehen von der Inaktivität, durch das spez. Gew., die Löslichkeit und die Höhe des Schmelzpunktes.

Zur Kennzeichnung eines inaktiven Stoffes als Racemform pflegt man demselben eine kleine Menge eines seiner optischen Komponenten zuzusetzen und dann den Schmelzpunkt dieses Gemisches zu bestimmen. Bewirkt dieser Zusatz ein Sinken des Schmelzpunktes der inaktiven Substanz, so liegt ein Racemkörper vor. Findet dagegen hierdurch eine Erhöhung des Schmelzpunktes statt, so lag nur ein Gemisch äquivalenter Mengen der betreffenden optischen Antipoden vor.

Die Bildung von Racemkörpern hängt bisweilen von der obwaltenden Temperatur ab, da eine Substanz oberhalb oder unterhalb einer bestimmten Temperatur: der Umwandlungstemperatur, eine Racemform oder ein Gemisch optischer Antipoden: Conglomerat, liefern kann. Jeder Racemkörper besitzt eine für ihn charakteristische Umwandlungstemperatur, oberhalb, bzw. unterhalb welcher die racemische Vereinigung aufgehoben und infolge dessen ein inaktives Gemisch: Conglomerat, gebildet wird. Erfolgt die Kristallisation eines Gemisches aus gleichen Teilen der optischen Antipoden bei einer Temperatur, welche die Existenz eines Racemkörpers gestattet, so kristallisiert dasselbe als Racemform aus; erfolgt die Kristallisation dagegen bei einer Temperatur, die außerhalb jenes racemischen Existenzgebietes liegt, so scheiden sich die optischen Antipoden getrennt, als Conglomerat, ab.

Worauf die optische Wirksamkeit flüssiger organischer Verbindungen oder der Lösungen fester Stoffe an sich beruht, ist bis jetzt nicht ermittelt. Da hier entschieden kein Zusammenhang zwischen der Kristallform und dem Drehungsvermögen obwaltet, so ist wohl anzunehmen, daß letzteres den Molekülen der betreffenden flüssigen Stoffe selbst eigentümlich, bezüglich eine Funktion der Atomgruppierung innerhalb der Moleküle ist.

Da jedoch optisch aktive Verbindungen häufig leicht in optisch inaktive verwandelt werden können, und ferner physikalisch isomere Verbindungen (s. S. 54) in ihrem chemischen Verhalten keine bemerkenswerten Verschiedenheiten zeigen, so ist wohl kaum anzunehmen, daß die Ursache der optischen Verschiedenheit in einer Verschiedenheit der Struktur zu suchen ist. Vielmehr ist, wie bereits S. 56 erörtert wurde, das verschiedene optische Verhalten isomerer Stoffe zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppierung der in sonst gleicher Reihenfolge miteinander verbundenen Atome im Raume, bei Gegenwart eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome.

Magnetisches Drehungsvermögen. Nach Faraday vermögen sämtliche durchsichtigen, optisch inaktiven Stoffe die Ebene des polarisierten Lichtstrahls vorübergehend abzulenken, solange sie in ein magnetisches Feld gebracht, z. B. von einem elektrischen Strom in einer Spirale umkreist werden. Die Drehung dauert nur so lange, wie die magnetische Einwirkung stattfindet; sie kehrt sich um mit dem Wechsel der Magnetpole.

Das magnetische Drehungsvermögen bzw. der Drehungswinkel ist direkt proportional der Intensität des magnetischen Feldes und der Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht. Sie ist ferner abhängig von der Natur des betreffenden Stoffes, der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur. Nach W. H. Perkin walten zwischen dem magnetischen Drehungsvermögen und der Konstitution organischer Verbindungen ähnliche Gesetzmäßigkeiten ob wie bei dem Lichtbrechungsvermögen, so daß sich dieselben für chemische Zwecke verwerten lassen.

Löslichkeit organischer Verbindungen.

Für die Löslichkeit der organischen Stoffe gelten im allgemeinen dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für die anorganischen Verbindungen (s. I. anorgan. Teil, S. 39 u. f.). Die Löslichkeit hängt auch hier von der Natur der betreffenden Substanz, der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels ab. Für eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Lösungsmittel ist die Löslichkeit jeder organischen Verbindung eine konstante und daher für die Identifizierung derselben verwendbare. Auch bei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nur teilweise lösen, wie z. B. Äther und Wasser, entspricht jeder Temperatur eine ganz bestimmte Löslichkeit der einen und der anderen.

Ein Wechsel der Temperatur beeinflußt die Löslichkeit derartiger Flüssigkeiten ineinander in verschiedener Weise. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt z. B. die Löslichkeit des Äthers in Wasser ab, die des Wassers in Äther zu.

Zahlreiche organische Verbindungen lösen sich in Wasser mehr oder minder leicht auf, einzelne derselben zerfließen sogar bei der Aufbewahrung in der gewöhnlichen Atmosphäre, z. B. Acetamid, salzsaures Trimethylamin. Die in Wasser unlöslichen organischen Stoffe lösen sich meist ohne Veränderung in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten Ölen, Essigsäure, Petroleumäther, Benzol usw. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden organischen Verbindungen — Kohlenwasserstoffe — sind z. B. in Wasser wenig oder gar nicht löslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol, Äther, Chloroform und besonders leicht in Benzol und ähnlichen Verbindungen. In ähnlicher Weise wie Kohlenwasserstoffe verhalten sich in den Löslichkeitsverhältnissen auch die Halogensubstitutionsprodukte derselben.

Die von den Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Hydroxylderivate — Alkohole — sind im allgemeinen in Wasser um so leichter löslich, je mehr Hydroxylgruppen: OH, in denselben vorhanden sind. So ist z. B. der Hexylalkohol: $C^6H^{13}.OH$, in Wasser nur wenig löslich, das Hexylenglycol: $C^6H^{12}(OH)^2$, dagegen mit Wasser mischbar, der Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, eine in Wasser leicht lösliche, kristallisierbare Substanz. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie obige Hexylalkohole zeigen auch die ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole des Benzols: $C^6H^5.OH$, $C^6H^4(OH)^2$, $C^6H^3(OH)^3$, und viele andere Hydroxylderivate mehr.

Bei den organischen Säuren der Fettkörperklasse scheinen zum Teil, ähnlich wie bei den Alkoholen, gewisse Regelmäßigkeiten in der Löslichkeit obzuwalten, indem letztere mit dem Wachstum der Basizität jener Säuren häufig ebenfalls eine Vermehrung erfährt. Die Buttersäure: $C^3H^7—CO.OH$, löst sich z. B. nicht gerade leicht in Wasser, schon größer ist dagegen die Löslichkeit der Pyroweinsäuren: $C^3H^6(CO.OH)^2$, und noch beträchtlicher die der Tricarballylsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$. Durch den Eintritt von Hydroxylgruppen wird die Löslichkeit der Säuren der Fettkörperklasse in Wasser erhöht, wie das Beispiel der Bernsteinsäure und der Oxybernsteinsäuren lehrt. Bei den aromatischen Säuren ist jedoch die gegenseitige Stellung der Carboxylgruppen: CO.OH, nach deren Anzahl die Basizität der Säuren überhaupt sich bemißt, von wesentlichem Einfluß auf die Löslichkeit. Die Paraverbindungen sind weniger leicht löslich als die entsprechenden Meta- und Orthoderivate [s. Phtalsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$].

Von den einzelnen Gliedern homologer Reihen sind die Anfangsglieder stets leichter in Wasser löslich als die kohlenstoffreicheren Endglieder. So lösen sich z. B. Ameisensäure: CH^2O^2, Essigsäure: $C^2H^4O^2$, und Propionsäure: $C^3H^6O^2$, in jedem Mengenverhältnis in Wasser, schon schwieriger die Buttersäuren: $C^4H^8O^2$, die Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$, die Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$, usw., gar nicht dagegen die Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, die Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, die Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$, usw.

Von isomeren Stoffen besitzt häufig der mit niedrigerem Schmelzpunkt die größere Löslichkeit (vgl. Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure).

Wird ein in Wasser gelöster oder darin suspendierter Stoff mit Äther, Chloroform, Benzol oder einem anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel geschüttelt, so kommt für die Verteilung dieses Stoffes in den beiden Lösungsmitteln der Teilungskoeffizient desselben bzw. das Teilungsgesetz (s. I. anorgan. Teil, S. 1088) in Betracht. Durch ein einmaliges Ausschütteln, z. B. mit einem gleichen Volum Äther, ist daher niemals eine

vollständige Überführung des auszuschüttelnden Stoffes in den Äther zu erzielen, vielmehr ist, um dies annähernd zu erreichen, ein wiederholtes Ausschütteln mit neuen Mengen Äther erforderlich.

Über das Aussalzen von organischen, in Wasser gelösten Verbindungen s. Seife.

Neutralisationswärme.

Die Neutralisationswärme starker anorganischer Säuren beträgt, wie im I. anorgan. Teil, S. 117, erörtert ist, 13,7 Cal. Die bei der Neutralisation der einbasischen Säuren: $C^nH^{2n}O^2$, mit Kalihydrat in wässeriger Lösung entwickelte Wärmemenge schwankt zwischen 13,3 und 14,5 Cal: Ameisensäure 13,3; Essigsäure 13,4; Buttersäure 14,3; Valeriansäure 14,5 Cal (Berthelot, Longuinine).

Da die organischen Säuren in wässeriger Lösung, im Vergleich zu den anorganischen Säuren, nur in geringem Umfange ionisiert sind, so kann die Neutralisationswärme an sich kein direktes Maß für die Affinität derselben sein. Vielmehr hängt die Stärke der organischen Säuren, die Avidität, ebenso wie bei den anorganischen Säuren nur von der Stärke der elektrolytischen Dissoziation (Ionisierung) ab, welche dieselben unter dem Einfluß des Wassers erfahren. Die Phenole liefern nur einen halb so großen Wärmewert als die einbasischen Säuren: $C^nH^{2n}O^2$. Treten in die Phenole elektronegative Elemente (Cl, Br, J) oder elektronegative Atomgruppen (NO^2) substituierend ein, so tritt eine Vermehrung der Neutralisationswärme ein. Isomere Säuren entwickeln bei der Neutralisation eine gleiche Menge von Wärme.

Verbrennungswärme [1]).

Die Wärmemengen, welche bei der vollständigen Verbrennung organischer Verbindungen frei gemacht werden, sind zur Ermittelung des Energieinhaltes derselben geeignet; sie zeigen gewisse Regelmäßigkeiten, wenn man dieselben auf je ein Molekül der betreffenden Substanz bezieht: Molekularverbrennungswärme. In homologen Reihen steigt die Molekularverbrennungswärme ziemlich gleichmäßig, und zwar mit jeder Zusammensetzungsdifferenz von CH^2 um 158 Cal [2]). Isomere Verbindungen zeigen nur zum Teil gleiche Verbrennungswärmen, z. B. Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthylmalonsäure und Dimethylmalonsäure im Mittel 516 Cal, Fumarsäure und Maleïnsäure dagegen 319,4 bzw. 326,6 Cal. Metamere Verbindungen von gleicher Konstitution haben gleiche Verbrennungswärme, z. B. Äthylformiat und Methylacetat. Metamere Verbindungen von verschiedener Konstitution zeigen dagegen verschiedene Verbrennungswärmen, z. B. Aceton und Allylalkohol.

Die Verbrennungswärme „ungesättigter" Kohlenstoffverbindungen führt bei der Umrechnung auf dieBildungswärmen (s. unten) zu dem Schluß,

---

[1]) Die Bestimmung der Verbrennungswärme (vgl. I. anorgan. Teil, S. 132 und 475) geschieht gewöhnlich in einer Sauerstoffatmosphäre in einer fest verschließbaren Hohlbombe von 200 bis 300 ccm Inhalt, die innen emailliert oder besser mit Platin ausgekleidet ist: Kalorimetrische Bombe von Berthelot. In dieser wird der abgewogene Stoff unter einem Sauerstoffdruck von 25 Atm. durch einen dünnen, elektrisch zum Glühen gebrachten Eisendraht entzündet und verbrannt. Die entwickelte Wärmemenge wird aus der Temperaturerhöhung des die Bombe umgebenden, in einem Kalorimeter befindlichen Wassers berechnet.

[2]) 1 Cal entspricht der Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 15 auf 16° zu erwärmen.

daß das wirkliche Festigkeitsverhältnis bei „doppelter“ und „dreifacher“ Kohlenstoffbindung nicht der Vorstellung entspricht, welche man im allgemeinen nach den gebräuchlichen Strukturformeln davon haben sollte (siehe S. 48); die Verbrennungswärme des Äthans: C^2H^6, beträgt 369, des Äthylens: C^2H^4, 332,2, des Acetylens: C^2H^2, 309,2 Cal (J. Thomson). Die Verbindungswärme des Äthans: C^2H^6, ergibt sich als + 23,3, des Äthylens: C^2H^4, als — 14,6, des Acetylens: C^2H^2, als — 51,4 Cal.

Über die Verbrennungswärmen der Cycloparaffine und der Benzolderivate s. dort.

Die Verbrennungswärmen der Kohlehydrate, der Eiweißstoffe usw. sind von hoher physiologischer, die der Heizmaterialien von großer technischer Bedeutung.

Die Kenntnis der Verbrennungswärmen ermöglicht es auch mit Hilfe des Gesetzes von Hess, nach welchem die Wärmeentwickelung (Wärmetönung), die einen chemischen Vorgang begleitet, stets dieselbe ist, gleichgültig ob sich derselbe mit einem Male oder durch Zwischenprozesse abwickelt, die Bildungswärme organischer Verbindungen zu berechnen, d. h. die Wärmemenge, welche bei der Bildung von einem Grammolekül (Mol.) aus den Elementatomen in Freiheit gesetzt oder gebunden wird.

Die Verbindungswärme ergibt sich, indem man von der molekularen Verbrennungswärme einer Verbindung die atomistische bzw. molekulare Verbrennungswärme der sie zusammensetzenden Elemente abzieht. Da letztere mit der Konstitution der Verbindungen im engsten Zusammenhange steht, so ist dieselbe für die Interpretation der Bindung und Gruppierung der Atome innerhalb des Moleküls häufig von besonderem Wert (s. oben).

Elektrische Leitfähigkeit.

Im I. anorgan. Teil, S. 40 ist bereits erörtert, daß die Leiter der Elektrizität in zwei Gruppen zerfallen: Leiter erster und zweiter Ordnung. Während die Leiter erster Ordnung (Metalle, Legierungen) direkt, ohne eine Veränderung zu erleiden, leitfähig sind, werden die Leiter zweiter Ordnung (Säuren, Basen, Salze), die Elektrolyte, erst leitfähig, indem sie durch Auflösung in Wasser eine elektrolytische Dissoziation, eine Spaltung in Ionen (vgl. I. anorgan. Teil, S. 67) erleiden. Bei den Leitern erster Ordnung nimmt die Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur ab, bei den Leitern zweiter Ordnung tritt dagegen hierdurch eine Vermehrung derselben ein.

Nach der modernen Elektrizitätstheorie bestehen die beiden Elektrizitäten aus kleinsten, unter sich identischen Teilchen, den elektrischen Atomen oder Elektronen. Dementsprechend sind die von den Elektrolyten in wässeriger Lösung gelieferten Ionen als Verbindungen zwischen Elementatomen oder Atomkomplexen und den Elektronen aufzufassen, für welche das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen sowie die Valenztheorie Gültigkeit hat.

Alle festen organischen Verbindungen sind Nichtleiter; das gleiche gilt für die flüssigen Kohlenwasserstoffe, sowie für deren Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansubstitutionsprodukte. Als Leiter fungieren die Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Phenole usw. Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt im allgemeinen das Leitungsvermögen ab. Die meisten organischen Säuren sind im Gegensatz zu den anorganischen im freien und gelösten Zustande nur wenig ionisiert und infolgedessen nur schlechte Leiter. In ihren Salzen nähern sie sich dagegen in der Leitfähigkeit den Salzen der starken anorganischen Säuren. Die Leitfähigkeit wächst ferner mit zunehmender Verdünnung, und zwar bei den schlechten Leitern rascher als bei den guten.

Als Maß der Leitfähigkeit oder des Leitwiderstandes der Leiter erster Ordnung wird gewöhnlich „das Ohm", d. h. die Quecksilbereinheit, angenommen, die bei 0° einer Quecksilbersäule von einem Quadratmillimeter Querschnitt und 1,063 m Länge entspricht. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte wird auf Lösungen bezogen, welche ein Molekül der Substanz in Grammen enthalten. Die Leitfähigkeit λ, multipliziert mit der Zahl der Liter ν, in welchen ein Grammolekül des gelösten Stoffes enthalten ist, wird als die molekulare Leitfähigkeit der Substanz bezeichnet.

Auch die molekulare Leitfähigkeit $\lambda\nu$ wächst mit zunehmender Verdünnung und nähert sich einem Grenzwert $\lambda\infty$, der für unendliche Verdünnung gilt, bei welcher eine vollständige Spaltung des gelösten Stoffes in Ionen eingetreten ist. Der Dissoziationskoeffizient oder der Dissoziationsgrad α, d. h. der Teil des gelösten Stoffes, welcher in Ionen gespalten ist, ergibt sich für eine beliebige Verdünnung ν (s. oben), als $\frac{\lambda\nu}{\lambda\infty}$. Der Grenzwert $\lambda\infty$ kann für organische Säuren, die meist schlechte Leiter sind, nicht direkt gemessen werden; man ermittelt ihn daher durch Rechnung aus der molekularen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

Die molekulare Leitfähigkeit der organischen Säuren (als Natriumsalze) erfährt eine regelmäßige Zunahme mit dem Steigen der Basizität, dieselbe kann daher zur Ermittelung der letzteren dienen. Eine besondere Bedeutung hat die molekulare Leitfähigkeit ferner dadurch erlangt, daß sich durch dieselbe die Dissoziation der Elektrolyte und hierdurch die chemische Affinität überhaupt in vielen Fällen bemessen läßt.

Dielektrizitätskonstante.

Die Anziehung (elektrostatische Kraftwirkung), welche zwei elektrisch geladene Körper von konstanter Ladung aufeinander ausüben, ist nach Faraday außer von der Stärke der Ladung und der Größe der Entfernung auch von der Natur des den Zwischenraum erfüllenden Mediums abhängig. Die Anziehung ist am größten, wenn die elektrisch geladenen Körper durch ein Vakuum voneinander getrennt sind, dagegen ändert sich dieselbe je nach der Natur des nicht leitenden „dielektrischen" Mediums, welches diese elektrisch geladenen Körper voneinander trennt.

Bezeichnet man die Anziehungskraft für das Vakuum mit a, die geringere Anziehung bei Trennung der elektrisch geladenen Körper durch ein materielles Medium mit $\frac{a}{D}$, so ist D dessen Dielektrizitätskonstante. Letztere ist bei Gasen nur unerheblich größer als für den Lichtäther (das Vakuum), bei flüssigen und bei festen Stoffen ist sie abhängig von der Dichte und der Konstitution derselben.

Setzt man D für Luft $= 1$, so beträgt D bei 18° für Benzol 2,29, für Äthylalkohol 26,1, für Äther 4,35, für Schwefelkohlenstoff 2,58, für Chloroform 5,0, für Wasserstoffsuperoxyd 92,8, für Wasser 80,0, für Cyanwasserstoff 95,0.

Die Ermittelung der Dielektrizitätskonstanten dient zur Feststellung der Konstitution organischer Verbindungen, besonders unter Berücksichtigung von Begleiterscheinungen, die sich unter Umständen durch Umwandlung der elektrischen Energie in Wärmeenergie bemerkbar machen. Fast alle organischen nichtleitenden Verbindungen, welche diese Erscheinung zeigen, enthalten im Molekül Hydroxylgruppen. Es läßt sich daher hierdurch die Umwandlung einer Ketonform in eine Enolform (s. S. 64) nachweisen.

Farbe der organischen Verbindungen.

Die Farbe gewisser Stoffe beruht darauf, daß dieselben die Eigenschaft besitzen, nur einen Teil des weißen Lichtes von bestimmter Wellenlänge zu reflektieren bzw. durchzulassen, die übrigen Teile desselben dagegen zu absorbieren. Diese Stoffe erscheinen infolgedessen in einer eigentümlichen, dem reflektierten bzw. durchgelassenen Teile des weißen Lichtes entsprechenden Färbung. Farbe und Absorption stehen zueinander in komplimentärem Verhältnis. Die Lösung eines grüngelben Farbstoffs wird daher ihre wesentlichen Absorptionsstreifen in dem violetten Teile (der Komplementärfarbe) des Spektrums zeigen und umgekehrt eine violette Lösung im gelbgrünen Teile desselben.

Die Färbung von Lösungen ist bisweilen abhängig von der Natur des Lösungsmittels, indem letzteres unter Umständen Assoziations- und Dissoziationserscheinungen hervorruft: Rhodamin löst sich in Äther und in Benzol farblos, in Eisessig und in Alkohol mit rotgelber Farbe. Auch durch sehr niedrige Temperatur (— 130°) erleidet die Färbung häufig eine Veränderung: alkoholische Jodeosinlösung wird gelb, Pikrinsäure und Schwefel nehmen fast weiße Färbung an. Von weiterem Einfluß auf die Färbung ist die Art des auffallenden Lichtes: im Natriumlicht erscheinen die meisten gefärbten Stoffe in gelber Farbe.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen ist im reinen Zustande ungefärbt oder nur von weißer Farbe. Eine nicht unbeträchtliche Anzahl sowohl natürlich vorkommender als auch künstlich erzeugter organischer Stoffe zeichnet sich jedoch derartig durch intensive Farben aus, daß dieselben bisweilen als Farbstoffe Verwendung finden können. Der rein physikalische Begriff der Farbe hat jedoch mit dem Färbevermögen direkt nichts zu tun, da häufig stark gefärbte Stoffe nicht die Fähigkeit besitzen, sich auf der Faser fixieren zu lassen. In einzelnen Fällen ist zwischen der Farbe der gefärbten Verbindungen und der Zusammensetzung derselben ein gewisser Zusammenhang aufgefunden worden, in bei weitem zahlreicheren Fällen war ein solcher Nachweis jedoch bisher nicht möglich. Jedenfalls hängt die Farbe eines organischen Stoffes nicht allein von der Natur der Elemente, welche denselben zusammensetzen, sondern wesentlich auch von der Gruppierung der letzteren, der chemischen Konstitution der gefärbten Verbindung, sowie der Molekulargröße derselben ab.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — die Kohlenwasserstoffe — pflegen im reinen Zustande meist ungefärbt zu sein[1]). Dasselbe gilt von den Chlor- und Bromsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, wogegen die entsprechenden Jodverbindungen bisweilen eine gelbe oder gelbbraune Farbe besitzen (z. B. Jodoform: CHJ^3, Tetrajodkohlenstoff: CJ^4). Die zahlreichen Hydroxylabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe — die Alkohole —, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe OH ableiten, sind ungefärbt[2]), jedoch bedingt nicht selten das gleichzeitige Vorhandensein anderer Elemente, namentlich in den aromatischen Verbindungen, eine mehr oder minder intensive Farbe. Ähnliche Verhältnisse wie bei den Alkoholen walten auch bezüglich der Farben bei den organischen Säuren ob.

---

[1]) In sehr dicker Schicht zeigen die für gewöhnlich ungefärbten Kohlenwasserstoffe eine gelbe Färbung. Fulven: C^6H^6, ist stets gelb, Carotin: $C^{26}H^{33}$, und der Kohlenwasserstoff $C^2(C^6H^4—C^6H^4)^2$ rot gefärbt.

[2]) In sehr dicker Schicht zeigen die für gewöhnlich ungefärbten Alkohole eine hellgrüne Färbung.

Ist der Stickstoff in organischen Stoffen in Gestalt der Nitrogruppe: NO^2, vorhanden, so sind gewöhnlich nur diejenigen Verbindungen gelb oder gelbrot gefärbt, in denen diese Gruppe durch das Stickstoffatom direkt an Kohlenstoff gebunden ist — die Nitroverbindungen — (z. B. Nitrophenol: $C^6H^4\begin{matrix}OH\\NO^2\end{matrix}$, Pikrinsäure: $C^6H^2\begin{matrix}OH\\(NO^2)^3\end{matrix}\Big)$, wogegen diejenigen ungefärbt sind, in denen der Stickstoff durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist — die Salpetersäureäther — (z. B. Schießbaumwolle, Nitroglycerin).

Die Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper (s. dort), ebenso die Stoffe, welche hierzu in naher Beziehung stehen, sind meist ungefärbt, dagegen sind zahlreiche Abkömmlinge der sogenannten aromatischen Verbindungen (s. dort) durch intensive Farbe ausgezeichnet, z. B. die Chinone, die Azo-, Nitro- und Nitrosoverbindungen, die Rosanilinabkömmlinge, die Phtaleïne usw. Das Vorhandensein von Doppelbindungen ist an sich sehr häufig die Veranlassung zum Auftreten von Färbungen.

Manche an sich farblose aromatische Verbindungen werden durch den Eintritt der Gruppe OH, CO, COH, CS, NH^2, —N=N—, —C=N—, NO, NO^2 usw. zu Farbstoffen. Diese farbstoffgebenden Gruppen werden nach O. N. Witt als Chromophore bezeichnet. Das Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$, ist z. B. ungefärbt, das Nitrophenol: $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\OH\end{cases}$, und das Nitroanilin: $C^6H^4\begin{matrix}NO^2\\NH^2\end{matrix}$, dagegen stark gelb gefärbt. Das Nitrobenzol würde als das Chromogen letzterer Verbindungen zu betrachten sein. Die chromophoren Gruppen üben ihre farbstoffgebende Wirkung erst dann aus, wenn gleichzeitig noch andere Gruppen von saurem oder basischem Charakter zugegen sind; letztere werden auxochrome genannt. In obigen Beispielen sind die Gruppen OH bzw. NH^2 als auxochrome anzusehen. Dieselben können einen Chromophor zur Salzbildung befähigen und hierdurch Anlaß zur Farbstoffbildung geben, oder sie können auch durch ihren Eintritt die ursprünglich nur schwache Färbung verstärken, vertiefen.

Die Salze mancher organischer Verbindungen sind, zum Teil infolge ihrer Fähigkeit zu ionisieren, häufig stärker gefärbt als die freie Base oder Säure selbst (vgl. Phenolphtaleïn, Rosanilin). Das betreffende Salz hat auch bisweilen eine andere Konstitution als die freie Farbbase oder Farbsäure, da die Farbstoffe häufig zur Tautomerie neigen.

Im allgemeinen scheint die Wirkung der Auxochrome darauf zu beruhen, daß sie den Zustand des chromogenhaltigen Benzolkerns so modifizieren, daß das Maximum an Doppelbindungen erreicht wird.

Nach Schütze werden Atomgruppen oder Atome, die beim Eintritt in das Molekül eines gefärbten Stoffes die Farbe desselben vertiefen, als bathochrome, die, welche die Farbe erhöhen, als hypsochrome bezeichnet. Bathochrom fungieren die Gruppen OH, NH^2, $N(CH^3)^2$ und die Alkyle, hypsochrom die Acetyl- und Benzoylgruppe.

Die **Fluoreszenz** mancher organischer Verbindungen, besonders der Benzolreihe, beruht darauf, daß dieselben einfallendes Licht infolge Absorption von ultraviolettem Licht mit veränderter Wellenlänge zurückwerfen. Auch die Fluoreszenz scheint in enger Beziehung zu der Konstitution der betreffenden Stoffe zu stehen und an das Vorhandensein besonderer fluorogener Gruppen geknüpft zu sein. Als Fluorogene fungieren die Gruppen CO, CR (R einwertiges Element oder Radikal), $CO.OC^2H^5$, $CH=CH—CO.OC^2H^5$, NO^2 usw. Starke Fluorophore sind zugleich auch starke Chromophore.

Einige fluoreszierende Stoffe liefern Dämpfe, welche unter dem Einfluß von Teslastrahlen Lumineszenz zeigen, und zwar stimmt bei violett

fluoreszierenden Stoffen die Farbe der Lumineszenz mit derjenigen der Fluoreszenz überein. Nach H. Kauffmann enthalten die leuchtfähigen Benzolderivate im Benzolkern eine Parabindung und zwei parallele Doppelbindungen (Dewarsche Formel, s. Benzol). Speziell die violette Emission ist an das Vorhandensein paralleler Doppelbindungen geknüpft.

Als **Halochromie** bezeichnen Baeyer und Villinger die Erscheinung, daß ungefärbte Stoffe sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden, ohne daß die Färbung auf der Entstehung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe beruht. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff schwach basische Eigenschaften insofern besitzt, als er durch Addition von Säure aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen vermag. Halochromie zeigen einige Ketone und Phenole, besonders die Naphtole und Dioxynaphtaline, das Phenolphtaleïn und die Chinone.

Geruch und Geschmack organischer Verbindungen.

Beziehungen zwischen dem Geruch organischer Stoffe und der Konstitution derselben sind nur wenig bekannt. Im allgemeinen besitzen nur solche Verbindungen einen hervortretenden Geruch, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder stark verflüchtigen. In vielen Fällen scheint eine Ähnlichkeit der Bestandteile und der Konstitution der betreffenden Stoffe auch eine gewisse Ähnlichkeit des Geruches zu bedingen. So besitzen z. B. die Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Reihen einen Geruch, der bei den einzelnen Gliedern ein und derselben Gruppe ein sehr ähnlicher ist. Dasselbe gilt von den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, welche meist einen chloroformartigen Geruch besitzen. Ebenso läßt sich auch eine gewisse Ähnlichkeit im Geruch erkennen bei verschiedenen Vertretern der Gruppe der Alkohole, der organischen Säuren, der einfachen und zusammengesetzten Äther usw.

Sogenannte scharfe oder stechende Gerüche kommen häufig Verbindungen zu, die durch eine starke Affinität oder eine große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, wie z. B. den Säurechloriden, den Aldehyden usw.

Die Aminbasen oder substituierten Ammoniake zeigen fast alle einen Geruch, welcher an die Grundsubstanz derselben, das Ammoniak, erinnert. Zahlreiche Schwefelverbindungen, in denen dieses Element nicht mit Sauerstoff in Verbindung steht — die Mercaptane und Sulfäther —, kennzeichnen sich durch einen penetranten, widrigen Geruch. Im Gegensatz hierzu haben die Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff gebunden ist, gewöhnlich gar keinen oder doch nur einen sehr schwachen Geruch.

In manchen Fällen ist die Ursache der Verschiedenheit des Geruches isomerer, chemisch ähnlicher Substanzen direkt auf die verschiedene Bindungsweise und Gruppierung der Einzelatome zurückzuführen. So besitzen z. B. die Bestandteile vieler ätherischer Öle die gleiche Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{18}O$, und auch ein sehr ähnliches chemisches Verhalten; trotzdem ist der Geruch dieser Verbindungen je ein durchaus verschiedener.

Bezüglich des Geschmackes der organischen Verbindungen lassen sich noch weniger allgemeine Gesichtspunkte aufstellen, als dies bei dem Geruch derselben der Fall ist. Auch hier scheint eine Analogie in der chemischen Konstitution bisweilen eine Ähnlichkeit in dem Geschmack zu bedingen. So haben z. B. die in Wasser löslichen organischen Säuren, unabhängig von der Zahl der darin vorhandenen Carboxylgruppen: CO . OH, einen sauren Geschmack. Anders verhalten sich die Alkohole, welche sich von den Kohlen-

wasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten. Während die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole dieser Reihe einen mehr oder minder geistigen Geschmack besitzen (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol), haben die mehratomigen Alkohole derselben Gruppe einen ausgeprägt süßen Geschmack (Glycerin, Mannit, Zucker).

Viele organische Verbindungen, welche sich durch einen stechenden Geruch auszeichnen, besitzen auch einen scharfen, ätzenden Geschmack. Zahlreiche Verbindungen, die durch die Tätigkeit des pflanzlichen Organismus gebildet werden, haben einen intensiv bitteren Geschmack, z. B. die Bitterstoffe, die Alkaloide, gewisse Glycoside usw.

Nomenklatur.

Die Nomenklatur der organischen Verbindungen, namentlich der aus pflanzlichem und tierischem Material dargestellten, ist häufig eine sehr willkürliche, da man sich meist nur bemühte, durch den Namen die Abstammung derselben anzudeuten: Weinstein, Citronensäure, Harnstoff, Salicylsäure, Anethol, Atropin, Chinin usw. Erst in dem Maße, wie die Konstitution dieser Verbindungen erforscht wurde, bemühte man sich, die Bindungsweise der Einzelatome auch durch den Namen zum Ausdruck zu bringen und hierbei zugleich die häufig auftretenden Isomerien zu kennzeichnen. Zur Beseitigung der hierbei nicht selten obwaltenden Willkür trat 1892 in Genf eine Kommission von Chemikern zusammen, um für die in ihrer Konstitution aufgeklärten organischen Verbindungen nach Möglichkeit eindeutige „offizielle" Bezeichnungen festzulegen. Man bemühte sich hierbei, die Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sich die einzelnen Verbindungen ableiten, als Basis für die Bezeichnung der letzteren zum Ausdruck zu bringen.

Nach den Genfer Vereinbarungen tragen die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette die Endung an: Methan: CH^4, Äthan: C^2H^6, Pentan: C^5H^{12}, Hexan: C^6H^{14} usw., die Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung (Olefine) die Endung en: Äthylen: C^2H^4, Propylen: C^3H^6, Hexylen: C^6H^{12} usw., die Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Kohlenstoffbindung (Acetylene) die Endung in: Äthin: C^2H^2, Propin: C^3H^4, Hexin: C^6H^{10} usw.

Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen (Diolefine) tragen die Endung dien, mit drei Doppelbindungen trien: Propadien: C^3H^4 (Allen), Butadien: C^4H^6 (Divinyl), Hexdien: C^6H^{10} (Diallyl) usw.

Kohlenwasserstoffe mit zwei dreifachen Kohlenstoffbindungen tragen die Endung diin, mit drei dreifachen Bindungen triin: Hexdiin: C^6H^6 (Dipropargyl) usw.

Die Polymethylene, Naphtene tragen das Präfix Cyklo vor dem gesättigten Kohlenwasserstoff: Cyklopropan: C^3H^6 (Trimethylen), Cyklohexan: C^6H^{12} (Hexanaphten) usw.

Die Alkohole und Phenole haben, je nach der Zahl der Hydroxylgruppen, die Endung ol, diol, triol, tetraol usw. angefügt an den Kohlenwasserstoff, von welchem sie sich ableiten: Methanol: $CH^3.OH$, Äthanol: $C^2H^5.OH$, Äthandiol: $C^2H^4(OH)^2$, Propantriol: $C^3H^5(OH)^3$ usw.

Die Aldehyde tragen die Endung al, angefügt an die Kohlenwasserstoffe: Methanal: $CH^3.COH$, Äthanal: $C^2H^5.COH$.

Die Ketone tragen die Endung on, angefügt an die Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlenstoffgehalt: Propanon: $CH^3—CO—CH^3$ (Aceton) usw.

Die Mercaptane werden als thiole bezeichnet: Äthanthiol, C^2H^5 $.SH$ usw.

Die Säuren der aliphatischen Reihe tragen, je nach der Basizität, die Endung säure, disäure, trisäure usw., angefügt an den Namen des Kohlenwasserstoffs von gleichem Kohlenstoffgehalt: Äthansäure: $CH^3—CO.OH$ (Essigsäure), Butandisäure: $C^2H^4(CO.OH)^2$ (Bernsteinsäure) usw.

Im nachstehenden werden zur Bezeichnung der organischen Verbindungen vornehmlich die historisch berechtigten, in der Praxis eingebürgerten Namen Verwendung finden; die Genfer Bezeichnungen sollen bei den wichtigeren Stoffen der Reihe der Synonyma eingefügt werden.

Einteilung der organischen Verbindungen.

Je nach der Bindungsweise der Kohlenstoffatome lassen sich die organischen Verbindungen in folgende Hauptgruppen zerlegen.

I. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.
Acyklische Kohlenstoffverbindungen.
a) Gesättigte, die Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthaltende Verbindungen
(Fettkörper, aliphatische Verbindungen, s. S. 49).
b) Ungesättigte, die Kohlenstoffatome zum Teil in doppelter oder dreifacher Bindung enthaltende Verbindungen, s. S. 50.

II. Verbindungen mit geschlossener, ringförmiger Kohlenstoffkette.
Carbocyklische oder isocyklische Kohlenstoffverbindungen.
a) Verbindungen mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome
(Cycloparaffine, Naphtene).
b) Verbindungen mit einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome
(Benzolderivate oder aromatische Verbindungen).

III. Verbindungen mit geschlossener, ringförmiger Bindung, die außer Kohlenstoffatomen noch andere Elemente als Glieder des Ringes enthalten.
Heterocyklische Verbindungen
(Thiophen-, Pyridin-, Chinolinderivate usw.).

IV. Verbindungen mit ungenügend erforschter Konstitution
(Bitterstoffe, Glycoside, Eiweißstoffe usw.).

Vorstehende Einteilungsweise ist im wesentlichen dem speziellen Teile dieses Buches zugrunde gelegt; kleine Abweichungen davon wurden durch Zweckmäßigkeitsgründe veranlaßt.

II.

SPEZIELLER TEIL.

A. Organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.

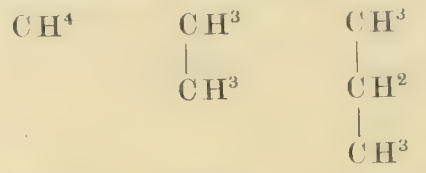
a) Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenstoff unterscheidet sich von allen anderen bis jetzt bekannten Elementen dadurch, daß er eine außerordentlich große Anzahl von Wasserstoffverbindungen zu bilden imstande ist, indem nicht nur das Kohlenstoffatom selbst, sondern auch die zahlreichen Kohlenstoffkerne (s. S. 43) die sämtlichen freien Affinitätseinheiten durch Wasserstoff sättigen können. Diese Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, welche teils gasförmig, teils flüssig, teils fest, jedoch sämtlich flüchtig sind, bezeichnet man als Kohlenwasserstoffe. In dünner Schicht sind die Kohlenwasserstoffe, mit vereinzelten Ausnahmen, ungefärbt, in sehr dicker Schicht zeigen sie dagegen meist eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung.

Durch direkte Vereinigung läßt sich freier Wasserstoff nur schwierig mit freiem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbinden. Letzteres geschieht nur bei 1200° (s. Methan) oder mit Hilfe eines starken elektrischen Stromes, wenn dieser in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohleelektroden einen Flammenbogen hervorbringt (s. Acetylen). Leichter vollzieht sich die Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn beide Elemente im Momente der Abscheidung zusammentreffen (s. Methan), oder wenn Wasserstoff im *statu nascendi* auf Halogenverbindungen des Kohlenstoffs oder auf Carbide, Metallverbindungen dieses Elementes, z. B. Kohleeisen, einwirkt.

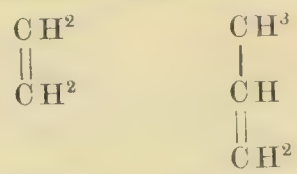
Je nach der Art der Bindung, durch welche die Kohlenstoffatome in den Molekülen der Kohlenwasserstoffe miteinander vereinigt sind, unterscheidet man, wenn man von einigen, bisher ziemlich vereinzelt dastehenden, relativ wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen absieht, dagegen die ringförmig gebundenen Kohlenwasserstoffe mit in Betracht zieht, hauptsächlich fünf größere Reihen:

1. Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder die Reihe der Ethane oder der Paraffine oder der Grenzkohlenwasserstoffe, deren Glieder sämtliche Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthalten (vgl. S. 43), z. B.:



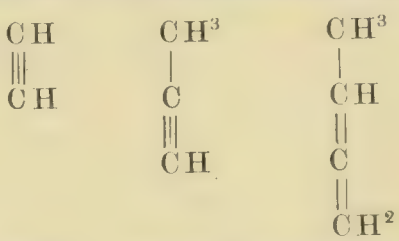
Methan Äthan Propan.

2. Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe oder die Reihe der Olefine, in denen zwei der vorhandenen Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung, die übrigen Kohlenstoffatome aber durch einfache Bindung zusammengehalten werden (vgl. S. 48), z. B.:



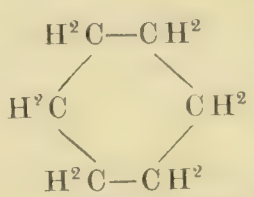
Äthylen Propylen.

3. Die Reihe der Acetylene, welche entweder zwei durch dreifache Bindung oder zweimal zwei durch doppelte Bindung miteinander verkettete Kohlenstoffatome enthalten, z. B.:



Acetylen Allylen Methylallen.

4. Die Reihe der Naphtene umfaßt Kohlenwasserstoffe, welche die Kohlenstoffatome, die im Minimum in einer Anzahl von sechs vorhanden sind, in einfacher, aber ringförmiger Bindung enthalten, z. B.:

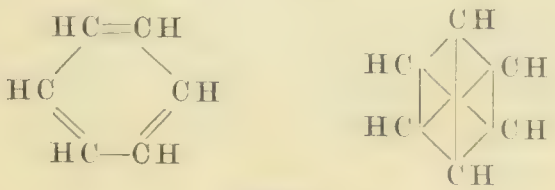


Hexanaphten (Hexahydrobenzol).

Die Naphtene sind identisch mit den hexahydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen; dieselben bilden den Übergang von der Gruppe der Fettkörper zu der der aromatischen Verbindungen. Den Naphtenen stellen sich in der Bindungsweise der Kohlenstoffatome die Cycloparaffine, das Trimethylen, das Tetramethylen, das Pentamethylen und das Heptamethylen (s. dort), zur Seite.

5. Die Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, und zwar derartig, daß die im Minimum in einer Anzahl von sechs vor-

handenen Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine und durch je zwei Affinitätseinheiten oder vielleicht auch diagonal miteinander verbunden sind, z. B.:



Benzol.

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C^nH^{2n+2}.

(Ethane, Alkane oder Paraffine, gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe.)

Die Kohlenwasserstoffe der Methan- oder Sumpfgasreihe, benannt nach dem Anfangsgliede derselben, enthalten, wie bereits erwähnt, die Kohlenstoffatome sämtlich nur in einfacher Bindung. Infolge letzterer Eigenschaft ist der Wasserstoffgehalt dieser Gruppe von Kohlenwasserstoffen größer als der irgend einer anderen Reihe dieser Verbindungen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n+2}, worin n durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sein kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atomen Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die Mittelglieder derselben (von C^5H^{12} bis $C^{16}H^{34}$) sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von eigentümlichem, zum Teil schwach ätherischem Geruch; die kohlenstoffreichsten Glieder endlich bilden feste, kristallinische Stoffe, die beim Erhitzen schmelzen und sich bei höherer Temperatur, namentlich unter vermindertem Druck, unzersetzt verflüchtigen. Ein Gemisch letzterer Kohlenwasserstoffe ist in dem Belmontin und im Braunkohlenparaffin enthalten.

Die Bezeichnung Paraffine ist abgeleitet von *parum affinis*: wenig verwandt, da die festen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, besonders mit normaler Kohlenstoffkette (s. S. 45), bei gewöhnlicher Temperatur von verschiedenen, energisch wirkenden Agenzien, wie z. B. konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganatlösung, nicht angegriffen werden. Da auch die flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, im Vergleich zu anderen Verbindungsklassen, sich bei gewöhnlicher Temperatur durch eine gewisse Widerstandsfähigkeit auszeichnen, so hat man die ganze Reihe derselben als Paraffine bezeichnet. Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 auf 130 bis 140° werden Hexan und Octan nach Konowalow in Nitroverbindungen verwandelt.

Da in der Reihe der Ethane die Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit aneinander gekettet, die noch übrig bleibenden Valenzen aber sämtlich durch Wasserstoffatome gesättigt sind, so hat man dieselben auch wohl als die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe oder der Grenzkohlenwasserstoffe benannt, da in

ihnen die Aufnahmefähigkeit der Kohlenstoffkerne für Wasserstoff ihre Grenze erreicht hat.

Von den Halogenen, besonders vom Chlor, werden die Ethane leicht unter Bildung von Substitutionsprodukten angegriffen, indem der Wasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff, zum Teil oder ganz durch Halogenatome ersetzt wird, z. B.:

$$CH^4 + 2\,Cl = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^4 + 4\,Cl = CH^2Cl^2 + 2\,HCl$$
$$CH^4 + 6\,Cl = CHCl^3 + 3\,HCl$$
$$CH^4 + 8\,Cl = CCl^4 + 4\,HCl.$$

Durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* (Zink und Salzsäure) können die Halogensubstitutionsprodukte der Ethane wieder in die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden, z. B.:

$$CCl^4 + 2\,H = CHCl^3 + HCl$$
$$CHCl^3 + 2\,H = CH^2Cl^2 + HCl$$
$$CH^2Cl^2 + 2\,H = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^3Cl + 2\,H = CH^4 + HCl.$$

Findet die Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte statt, so vollzieht sie sich mit solcher Heftigkeit, daß bisweilen unter Feuererscheinung Kohle ausgeschieden wird.

In ähnlicher Weise wie durch Halogene lassen sich die Wasserstoffatome der Ethane auch durch andere Elementatome oder durch Atomgruppen substituieren. Es entstehen hierdurch außerordentlich zahlreiche Verbindungen, welche sämtlich als Abkömmlinge der Ethane zu betrachten sind und daher auch ebenso wie diese sämtliche Kohlenstoffatome in nur einfacher Bindung enthalten. Letztere Verbindungen bezeichnet man als die Gruppe der Fettkörper oder als aliphatische Verbindungen (von ἄλειφαρ, Fett), da einzelne der einbasischen Säuren, welche dieser Klasse von Stoffen angehören, in den pflanzlichen und tierischen Fetten fertig gebildet vorkommen.

Die bei der Substitution der Ethane unangegriffen bleibenden Kohlenwasserstoffreste fungieren, je nachdem in den Ethanen ein, zwei, drei oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind, als ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Radikale — Alkoholradikale — (vgl. S. 30 und 44). Die einwertigen Alkoholradikale oder die Alkyle pflegt man gewöhnlich durch die Endung „yl“ zu kennzeichnen, die zweiwertigen oder die Alkylene durch die Endung „ylen“ oder „ylenyl“ und die dreiwertigen oder die Alkine durch die Endung „in“, während die den Radikalen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Alkane, die Endung „an“ tragen, z. B.:

Kohlenwasserstoffe	Einwertige Radikale (Alkyle)	Zweiwertige Radikale (Alkylene)	Dreiwertige Radikale (Alkine)
Methan . . CH^4	Methyl . . CH^3	Methylen . . CH^2 [1])	Methin . . CH
Äthan . . C^2H^6	Äthyl . . C^2H^5	Äthylen . . C^2H^4	Äthin . . . C^2H^3
Propan . . C^3H^8	Propyl . . C^3H^7	Propylen . . C^3H^6	Propin . . C^3H^5
Butan . . C^4H^{10}	Butyl . . . C^4H^9	Butylen . . . C^4H^8	Butin . . . C^4H^7
Pentan . . C^5H^{12}	Pentyl . . C^5H^{11}	Pentylen . . C^5H^{10}	Pentin . . C^5H^9

usw.

Entsprechend den Ethanen, denen, wie bereits erwähnt, die allgemeine Formel C^nH^{2n+2} zukommt, lassen sich auch die ein- und mehrwertigen Alkoholradikale durch allgemeine Formeln ausdrücken, nämlich die einwertigen als C^nH^{2n+1}, die zweiwertigen als C^nH^{2n}, die dreiwertigen als C^nH^{2n-1} usw.

In Wasser sind die Ethane vollständig oder fast vollständig unlöslich, leichter lösen sich dieselben in Alkohol und besonders leicht in Benzol. Entzündet, verbrennen die Ethane, je nach dem Kohlenstoffgehalte, mit mehr oder minder leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Das spez. Gew. der flüssigen und festen Ethane ist niedriger, als das des Wassers.

Vorkommen und Bildung der Ethane.

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe finden sich in der Natur in reichlicher Menge vor. Sie verdanken hier ihre Entstehung vermutlich der Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluß. So kommen z. B. Ethane vor unter den Produkten der Fäulnis und der Verwesung, in den Produkten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Stoffe (des Holzes, der Stein- und Braunkohle), sowie als häufige Begleiter der natürlichen Kohlen. Von besonderer Wichtigkeit ist das gewaltige Vorkommen der Ethane in Gestalt des Erdöles, besonders des Petroleums von Pennsylvanien, welches im naturellen Zustande dieselben vom Sumpfgas an bis aufwärts zu den kohlenstoffreichsten Gliedern enthält. Aus diesem Rohpetroleum sind daher auch zahlreiche Repräsentanten dieser Kohlenwasserstoffreihe durch fraktionierte Destillation isoliert worden. Feste Paraffine kommen ebenfalls in beträchtlichen Mengen in der Natur vor, und zwar teils gelöst in den Erdölen, teils abgelagert in Gestalt des Erdwachses oder Ozokerits. Auch in der Schwelkohle (Pyropissit) sowie im Pflanzenreiche finden sich Ethane. So besteht z. B. das ätherische Öl der *Pinus sabiniana* nahezu aus reinem Normalheptan vom Siedep. 98,27° (Thorpe, Schorlemmer); ebenso gehört auch der feste Bestandteil des ätherischen Rosenöles, das Rosenölstearopten (s. dort), zur Gruppe der Ethane. Kohlenwasserstoffe von den Eigenschaften der Paraffine (Schmelzp. 64°) kommen vor in den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (M. Zuco), in *Cascara amarga*,

[1]) Oder Methylenyl CH^2, Äthylenyl C^2H^4, Propylenyl C^3H^6 usw.

Phlox und anderen Pflanzen (Albot und Trimble), im Lorbeerfett: $C^{20}H^{42}$, Schmelzp. 69° (H. Matthes), in den Blättern und Stengeln von *Lippia scaberrima*: $C^{27}H^{56}$, Schmelzp. 59°, und $C^{31}H^{64}$, Schmelzp. 68° (Power, Tutin), im Gummilack: $C^{32}H^{66}$, Schmelzp. 61 bis 62° (Étard, Wallé), in *Eriodictyon glutinosum*: $C^{35}H^{72}$, Schmelzp. 74,5° (Power, Tutin) usw. Normales Undecan: $C^{11}H^{24}$, vom Siedep. 192 bis 195° bildet nach C. Schall einen Bestandteil des ätherischen Ameisenöles (von *Formica rufa*). Auch das Bienenwachs enthält nach Schwalb 5 bis 6 Proz., nach Buisine sogar 12 bis 14 Proz. der Kohlenwasserstoffe $C^{27}H^{56}$ und $C^{31}H^{64}$.

Obschon es bisher nicht gelungen ist, außer dem Methan: CH^4, ein Ethan durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff im reinen Zustande zu erzeugen, so gibt es doch zahlreiche Methoden, um Ethane künstlich, besonders aus anderen organischen Verbindungen, darzustellen. Die wichtigsten dieser Methoden sind:

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe werden gebildet beim Auflösen von Gußeisen (Kohleeisen) in verdünnten Mineralsäuren (Cloëz).

2. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf die Halogenverbindungen der Alkoholradikale (C. Schorlemmer). Besonders geeignet sind hierzu die Jodide der Alkoholradikale, welche sich leicht aus den ein- oder mehrwertigen Alkoholen durch Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Jod und rotem Phosphor erzeugen lassen. Auf diese Weise kann ein jeder Alkohol leicht in ein Ethan von gleichem Kohlenstoffgehalte verwandelt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + HJ = H^2O + \underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J}$$

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + 2H = HJ + \underset{\text{Äthan.}}{C^2H^6}$$

Auch durch Erhitzen von Jodverbindungen der Alkoholradikale mit Zink und Wasser in geschlossenen Gefäßen auf etwa 200° (Frankland) oder durch Erhitzen derselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200 bis 300° (Berthelot) lassen sich Ethane künstlich darstellen, z. B.:

$$\underset{\text{Jodbutyl}}{C^4H^9J} + Zn + H^2O = \underset{\text{Butan}}{C^4H^{10}} + \underset{\text{Basisches Jodzink}}{Zn(OH)J}$$

$$\underset{\text{Jodpentyl}}{C^5H^{11}J} + HJ = 2J + \underset{\text{Pentan.}}{C^5H^{12}}$$

Überhaupt scheinen sich alle organischen Verbindungen in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe umwandeln zu lassen, wenn sie mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von rotem Phosphor) auf hohe Temperatur erhitzt werden.

3. Durch vorsichtiges Eintragen der Zinkverbindungen der einwertigen Alkoholradikale (Zinkalkyle) in Wasser (Frankland), z. B.:

$$\underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn(CH^3)^2} + 2H^2O = Zn(OH)^2 + \underset{\text{Methan.}}{2CH^4}$$

Die zu dieser Bereitungsweise erforderlichen Zinkverbindungen entstehen beim Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradikale mit überschüssigem Zink und etwas fertigem Zinkalkyl auf 100°.

Noch einfacher vollzieht sich die Bildung der Ethane unter Anwendung von Magnesiumalkyljodiden. Letztere werden gebildet durch Eintragen von blanken Magnesiumspänen in eine Lösung von Alkyljodid in absolutem Äther. Durch Wasser oder verdünnte Säuren (Grignard) oder durch trockenen Salmiak (Houben) werden dann diese Magnesiumalkyljodide unter Bildung von Ethanen zerlegt, z. B.:

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + Mg = \underset{\text{Magnesiumäthyljodid}}{C^2H^5.Mg.J}$$

$$C^2H^5.Mg.J + H^2O = Mg(OH)J + C^2H^6$$

$$2\,C^2H^5MgJ + NH^4Cl = NH^2.Mg.J + MgJCl + 2\,C^2H^6.$$

Bei Anwendung der kohlenstoffreicheren Alkyljodide bildet das Magnesium direkt Ethane, z. B.:

$$2\,C^6H^{13}J + Mg = MgJ^2 + C^{12}H^{26}.$$

Nach den meisten der vorstehenden Bildungsweisen erscheinen die Ethane als die Wasserstoffverbindungen der betreffenden Alkoholradikale, und daher wurden dieselben früher auch als solche bezeichnet. So führte z. B. das Methan: CH^4, den Namen Methylwasserstoff oder Methylhydrür, das Äthan: C^2H^6, den Namen Äthylwasserstoff oder Äthylhydrür, das Butan: C^4H^{10}, den Namen Butylwasserstoff oder Butylhydrür usw. Letztere Bezeichnung ist jedoch wenig glücklich gewählt, da sie zu der Annahme verleiten kann, daß in jenen Kohlenwasserstoffen ein Atom Wasserstoff in anderer Weise gebunden sei als die übrigen, was jedoch durchaus nicht der Fall ist.

4. Eine weitere Methode der künstlichen Darstellung der Ethane besteht darin, daß man die Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale mit Natrium (Würtz) behandelt oder dieselben mit Zink, Magnesium oder Silber auf etwa 150° erhitzt, z. B.:

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{2\,CH^3J} + 2\,Na = 2\,NaJ + \underset{\text{Äthan}}{C^2H^6}$$

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} + 2\,Na = 2\,NaJ + \underset{\text{Propan}}{C^3H^8}$$

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{2\,C^2H^5J} + Zn = ZnJ^2 + \underset{\text{Butan.}}{C^4H^{10}}$$

Nach letzteren Bildungsweisen, welche den Aufbau kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffärmeren Verbindungen ermöglichen, erscheinen die Ethane als Verbindungen zweier gleichen oder zweier verschiedenen Alkoholradikale, oder als Dialkyle. Man betrachtete die Dialkyle früher als die Alkoholradikale selbst, welche man auf diese Weise glaubte isoliert zu haben, bis man sich später durch die Bestimmung der Molekulargröße und durch das Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen überzeugte, daß dieselben nicht identisch, sondern nur polymer mit jenen Radikalen sind, indem beide zwar die gleiche prozentische Zusammensetzung, nicht aber die gleiche Molekulargröße besitzen.

5. Ethane bilden sich ferner bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung der Alkalisalze einbasischer organischer Säuren, wobei sich, unter Bildung von Kaliumcarbonat, am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Pole das Ethan und Kohlensäureanhydrid abscheiden (Kolbe), z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumacetat}}{2\,\begin{vmatrix} CH^3 \\ CO.OK \end{vmatrix}} + H^2O = CO^2 + H^2 + K^2CO^3 + \underset{\text{Äthan.}}{\begin{vmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{vmatrix}}$$

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C^nH^{2n+2}.
(Paraffine, Ethane oder Grenzkohlenwasserstoffe.)

		Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad			Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad
CH^4	Methan	— 186	—164	$C^{21}H^{44}$	N. Heneikosan	40	—
C^2H^6	Äthan	— 172	— 84	$C^{22}H^{46}$	N. Dokosan	44,2	—
C^3H^8	Propan	— 45	— 37	$C^{23}H^{48}$	N. Trikosan	47,4	—
C^4H^{10}	N.[1]) Butan	—	+ 1	$C^{24}H^{50}$	N. Tetrakosan	51	—
	Isobutan	—	— 17	$C^{25}H^{52}$	N. Pentakosan	53,9	—
C^5H^{12}	N. Pentan	— 147,5	+ 37	$C^{26}H^{54}$	N. Hexakosan	56,9	—
	Isopentan	—	30	$C^{27}H^{56}$	N. Heptakosan	59,5	—
	Tert. Pentan	— 20	9,5	$C^{28}H^{58}$	N. Octakosan	61,6	—
C^6H^{14}	N.[1]) Hexan	— 93,5	69	$C^{29}H^{60}$	N. Nonakosan	63,8	—
C^7H^{16}	N. Heptan	—	98,3	$C^{30}H^{62}$	N. Triakontan	65,6	—
C^8H^{18}	N. Octan	— 98,2	125,8	$C^{31}H^{64}$	N. Hentriakontan	68,4	—
C^9H^{20}	N. Nonan	— 51	149,5				
$C^{10}H^{22}$	N. Decan	— 31	173	$C^{32}H^{66}$	N. Dotriakontan	69,8	—
$C^{11}H^{24}$	N. Undecan	— 26	194,5				
$C^{12}H^{26}$	N. Dodecan	— 12	214	$C^{33}H^{68}$	N. Tritriakontan	71,8	—
$C^{13}H^{28}$	N. Tridecan	— 6	234				
$C^{14}H^{30}$	N. Tetradecan	+ 5	252,5	$C^{34}H^{70}$	N. Tetratriakontan	73	—
$C^{15}H^{32}$	N. Pentadecan	+ 10	270,5				
$C^{16}H^{34}$	N. Hexadecan	+ 18	287,5	$C^{35}H^{72}$	N. Pentatriakontan	74	—
$C^{17}H^{36}$	N. Heptadecan	23	303				
$C^{18}H^{38}$	N. Octadecan	28	317	$C^{36}H^{74}$	N. Hexatriakontan	76	—
$C^{19}H^{40}$	N. Nonadecan	32	330				
$C^{20}H^{42}$	N. Eikosan	36,5	—	$C^{60}H^{122}$	N. Dimyricyl	102	—

6. Auch bei der trockenen Destillation der Salze der Säuren der Fettsäurereihe mit überschüssigem Ätzkali (Natronkalk) werden Ethane gebildet (Persoz, Dumas), z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.ONa \end{matrix} + NaOH = Na^2CO^3 + CH^4$$

Natriumacetat — Methan.

Bei den kohlenstoffreicheren Fettsäuren versagt dieses Verfahren, dagegen werden dieselben in Ethane verwandelt bei der Destillation mit Natriummethylat: $CH^3.ONa$, im Vakuum (Mai).

7. Die kohlenstoffreicheren Ethane lassen sich aus den entsprechenden Fettsäuren oder Ketonen (nach vorhergegangener Überführung in Chloride durch PCl^5) auch durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200 bis 240° gewinnen (F. Krafft), z. B.:

$$C^9H^{18}O^2 + 6\,HJ = 2\,H^2O + 6\,J + C^9H^{20}$$

Nonylsäure — Nonan

[1]) N. = Normal (vgl. oben).

$$\underset{\text{Methyl-Nonylketon}}{C^9H^{19}-CO-CH^3} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Dichlorundecan}}{C^9H^{19}-CCl^2-CH^3}$$

$$\underset{\text{Dichlorundecan}}{C^9H^{19}-CCl^2-CH^3} + 4\,HJ = 2\,HCl + 4\,J + \underset{\text{Undecan.}}{C^9H^{19}-CH^2-CH^3}$$

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in welcher die Kohlenstoffatome nur in einer einfachen, fortlaufenden Kette aneinander gereiht sind, bei denen somit kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen in Verbindung steht, bezeichnet man als primäre oder normale Ethane oder als primäre oder normale Paraffine, die Kohlenwasserstoffe dagegen, in denen ein Kohlenstoffatom noch mit drei anderen in Verbindung steht, als sekundäre und die, in welchen ein Kohlenstoffatom noch an vier andere gebunden ist, als tertiäre Ethane oder Paraffine (s. S. 45).

Methan: CH^4.

Molekulargewicht: 16 (*16,03 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 74,86; H: 25,14.)

Syn.: Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, Methylhydrür, leichter Kohlenwasserstoff.

Geschichtliches. Das Vorkommen gasförmiger Ausströmungen aus dem Boden und die Brennbarkeit derselben ist bereits im Altertume beobachtet worden. Die nähere Kenntnis des Sumpfgases ist jedoch erst das Verdienst von Volta (1778) und besonders von Henry (1805), welche dasselbe von anderen brennbaren Gasen unterscheiden lehrten.

Vorkommen. Das Sumpfgas entströmt, wie bereits erwähnt, seit undenklichen Zeiten dem Erdboden an verschiedenen Stellen, so z. B. in Italien, Persien, China, Nordamerika usw. Die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind nichts anderes als brennendes Sumpfgas, dem Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und Dämpfe von Steinöl beigemengt sind. Auch das aus dem Schlamme der Sümpfe und Moräste aufsteigende, durch Fäulnis und Verwesung organischer Substanzen (besonders aus Cellulose, unter Mitwirkung von Mikroorganismen) gebildete Gas — Sumpfgas — enthält Methan neben Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und zuweilen auch Schwefelwasserstoff. Ähnlichen Ursprungs ist wahrscheinlich auch das aus den Schlammvulkanen in größerer oder geringerer Reinheit entweichende Methan.

Einige nicht schlammige Quellen und Wässer enthalten ebenfalls Methan in größerer oder geringerer Menge, so z. B. die Schwefelquelle zu Weilbach, die Aachener Kaiserquelle, verschiedene Mineralwässer des Banats, die Fumarolen Toskanas usw. Auch in dem Steinsalze Wieliczkas, dem sogenannten Knistersalze, sowie in den Darmgasen der Menschen, in den Blutgasen des Ochsenblutes, in den Respirationsgasen der Schafe und Kälber ist das Vorhandensein von Methan konstatiert worden.

In beträchtlicher Menge findet sich das Methan ferner in den Stein- und Braunkohlengruben, wo es infolge langsamer Zersetzung

der Kohlen gebildet wird und sich, gemengt mit Stickstoff und Kohlensäureanhydrid, in den Spalten und Höhlungen ansammelt. Werden letztere beim Abbau der Kohlen geöffnet, so entströmt das angesammelte Gas nicht selten mit großer Heftigkeit. Durch Entzündung derartiger, mit Luft gemengter Grubengase (schlagender Wetter oder feuriger Schwaden) an den Grubenlichtern oder durch Pulversprengungen, entstehen jene furchtbaren Explosionen, denen alljährlich, trotz Anwendung der Davyschen Sicherheitslampe, zahlreiche Menschenleben zum Opfer fallen.

Das Gas, welches den Steinölquellen Amerikas in reichlicher Menge entströmt, enthält ebenfalls Methan, neben Wasserstoff und Homologen des Methans.

Bildung und Darstellung. Werden organische Substanzen, wie Holz, Torf, Steinkohlen, bituminöse Gesteine, der trockenen Destillation unterworfen, so wird hierbei neben anderen Kohlenwasserstoffen stets auch Methan in reichlicher Menge gebildet. Das Methan ist daher ein nie fehlender Bestandteil des Leuchtgases.

Direkt aus den Elementen entsteht Methan bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenstoff bei 1200° (Bone, Jerdan).

Synthetisch läßt sich das Methan ferner erhalten durch Leiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff: H^2S, und Schwefelkohlenstoff: CS^2, über glühendes Kupfer (Berthelot):

$$2\,H^2S + CS^2 + 8\,Cu = CH^4 + 4\,Cu^2S,$$

sowie beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlenoxyd: CO, und Wasserstoff (Brodie):

$$CO + 6\,H = CH^4 + H^2O.$$

Auch beim Leiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff über reduziertes, auf 250 bis 400° erhitztes Nickel entsteht Methan (Sabatier, Senderens).

Kohlenstoffaluminium (Aluminiumcarbid): Al^4C^3, wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Methan und Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$, zersetzt (Moissan):

$$Al^4C^3 + 12\,H^2O = 3\,CH^4 + 4\,Al(OH)^3.$$

Ähnlich verhalten sich Mangan-, Uran-, Thorium- und Berylliumcarbid.

Um Methan in größerer Menge darzustellen, erhitzt man in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase ein inniges Gemenge aus 1 Tl. entwässerten Natriumacetats und 3 Tln. Natronkalk oder 3 Tln. Ätzbaryt (Persoz, Dumas):

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{CH^3—CO\,.\,ONa} + NaOH = Na^2CO^3 + \underset{\text{Methan.}}{CH^4}$$

Das auf letztere Weise gewonnene Methan enthält jedoch stets wechselnde Mengen von Wasserstoff und von Äthylen. In vollständiger Reinheit wird das Methan erhalten durch Zersetzung von Zinkmethyl mit Wasser (s. S. 100) oder durch Einwirkung von verkupfertem Zink auf Jodmethyl.

Eigenschaften. Das Methan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas vom spez. Gew. 0,559 (Luft = 1). Unter einem Druck von 6,7 Atmosphären verflüssigt sich das Methan bei — 130,9°.

Das flüssige Methan siedet bei — 164° und erstarrt bei — 186° (Olszewsky). Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder mit dem zehnfachen Volum Luft gemischt, explodiert das Methan bei Berührung mit einer Flamme mit außerordentlicher Heftigkeit (schlagende Wetter, s. oben). Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht auf Methan ein, im direkten Sonnenlichte explodiert jedoch das Gemenge ebenfalls mit großer Heftigkeit. Im zerstreuten Tageslichte wirkt Chlorgas substituierend auf Methan ein und erzeugt je nach den Mengenverhältnissen Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ und CCl^4. Ähnlich verhält sich auch das Brom.

Läßt man durch Methan, welches durch Quecksilber abgesperrt ist, anhaltend elektrische Funken schlagen, so wird es unter annähernder Verdoppelung seines Volums im wesentlichen in Wasserstoff und sich abscheidende Kohle zerlegt:

$$CH^4 = C + 4H.$$

Mit viel Luft gemengt, kann das Methan ohne nachteilige Folgen eingeatmet werden.

Äthan: C^2H^6 oder $CH^3—CH^3$. Syn.: Äthylwasserstoff, Dimethyl. Das Äthan bildet einen Bestandteil des Leuchtgases, sowie der den Steinölquellen Amerikas entströmenden gasförmigen Produkte. Gelöst ist dasselbe in dem rohen amerikanischen Petroleum enthalten.

Künstlich kann das Äthan nach den auf S. 100 u. f. angegebenen allgemeinen Darstellungsmethoden der Ethane bereitet werden.

Eigenschaften. Das Äthan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser kaum lösliches Gas, welches bei + 4° und 46 Atmosphären Druck in eine Flüssigkeit übergeht, die bei — 84° siedet (Ladenburg). Sein spez. Gew. ist 1,037 (Luft = 1). Angezündet, brennt das Äthan mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme. Chlor und Brom wirken auf Äthan substituierend ein, ähnlich wie auf Methan.

Propan: C^3H^8 oder $CH^3—CH^2—CH^3$. Syn.: Propylwasserstoff, Methyläthyl. Das Propan findet sich in dem rohen amerikanischen Petroleum. Künstlich kann dasselbe ähnlich wie das Äthan dargestellt werden.

Das Propan bildet ein farbloses, brennbares, in Alkohol leicht lösliches Gas, welches unterhalb — 37° sich verflüssigen läßt. Flüssiges Propan siedet bei — 37° (L. Meyer).

Während von den Kohlenwasserstoffen CH^4, C^2H^6 und C^3H^8 der Theorie nach nur je einer existieren kann und in Wirklichkeit auch nur je einer existiert, sind von dem vierten Gliede dieser Reihe: C^4H^{10}, dem Butan, bereits zwei Isomere nicht nur möglich, sondern auch wirklich bekannt: normales Butan: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^3$, welches im amerikanischen Petroleum vorkommt, farbloses, bei + 1° zu einer Flüssigkeit kondensierbares Gas, und Isobutan: $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH^3$, farbloses, bei — 17° kondensierbares Gas. Bei dem fünften Gliede der Ethanreihe: C^5H^{12}, steigt die Zahl der möglichen Isomeren schon auf 3, beim sechsten Gliede: C^6H^{14}, auf 5, beim siebenten Gliede: C^7H^{16}, auf 9, im achten Gliede: C^8H^{18}, auf 18, im zehnten Gliede: $C^{10}H^{22}$,

auf 75, im zwölften Gliede: $C^{12}H^{26}$, auf 355, im dreizehnten Gliede: $C^{13}H^{28}$, auf 802, im vierzehnten Gliede auf 1855 usw. Von dem Kohlenwasserstoff: $C^{30}H^{62}$ dürften theoretisch sogar weit über eine Million Isomere existieren. Mit dem Wachstume der Kohlenstoffkerne an Kohlenstoffatomen steigert sich somit die Zahl der der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffe in sehr beträchtlicher Weise. Von diesen isomeren Kohlenwasserstoffen, deren Isomerie nur durch die verschiedene Struktur der Kohlenstoffkerne (Kern- oder Kettenisomerie, s. S. 53) bedingt wird, sind jedoch bis jetzt nur verhältnismäßig wenige im reinen Zustande dargestellt worden, und zwar teils durch fraktionierte Destillation des amerikanischen Steinöles (C. Schorlemmer) oder des Braunkohlenparaffins im absoluten Vakuum (F. Krafft), teils auf künstlichem Wege nach den auf S. 100 u. f. angegebenen Methoden (vgl. Tabelle S. 102).

Erdöl (Steinöl, Petroleum).

Mit dem Namen Erdöl, Steinöl oder Petroleum bezeichnet man ein Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche an verschiedenen Orten freiwillig oder unfreiwillig aus dem Erdboden quellen.

Geschichtliches. Das Erdöl und sein Verharzungsprodukt, das Erdpech, waren als Naturprodukte schon in den ältesten Zeiten bekannt und fanden als solche vielfache Verwendung. Die Ausbeutung der amerikanischen Petroleumquellen datiert jedoch erst aus dem Jahre 1857. Für Beleuchtungszwecke findet das Petroleum erst seit dem Jahre 1859 in ausgedehnterem Maße Verwendung. Nachdem auch an anderen Orten, namentlich im Kaukasus und in Galizien, Petroleum in enormen Mengen aufgefunden ist, hat die Gewinnung und Verwendung des Erdöls einen solchen Umfang erlangt, daß dasselbe einen Handelsartikel allerersten Ranges bildet.

Vorkommen. Das Steinöl quillt an vielen Orten in größerer oder geringerer Menge aus dem Erdboden. Sein Auftreten ist nicht nur in allen Staaten Europas beobachtet worden, sondern auch in Asien, Afrika und in Nord- und Südamerika. In Deutschland finden sich nur verhältnismäßig spärliche Ölquellen (Tegernsee in Bayern, Sehnde, Ölheim und Wietze in Hannover, Klein-Schöppenstedt in Braunschweig, Pechelbronn im Elsaß usw.), ebenso in England, Frankreich und Spanien. In reichlicherer Menge trat früher das Erdöl in Italien zu Amiano, unweit Parma, zutage; letzteres fand daher daselbst bereits vor mehr als 100 Jahren zu Beleuchtungszwecken Verwendung. Größere Mengen von Erdöl liefern ferner Galizien, die russischen Provinzen des Kaspischen, Schwarzen und Asowschen Meeres (besonders die Halbinsel Apscheron und die Insel Tschelekän im Kaspischen Meere), Syrien, Mesopotamien, Indien, Birma (Rangoon) usw.

In überwiegend größter Menge kommt jedoch das Erdöl in Südrußland (s. oben), sowie in Süd- und Nordamerika vor, von denen besonders Rußland und Nordamerika, vermöge ihres unermeßlichen

Reichtums an diesem Naturprodukte, gegenwärtig fast die ganze zivilisierte Welt damit versorgen.

In dem deutschen Handel befinden sich besonders drei Sorten von Erdöl, welche sich sowohl durch ihre Herkunft als auch durch die in denselben enthaltenen Bestandteile unterscheiden, nämlich das amerikanische oder pennsylvanische Steinöl, das russische Steinöl und das galizische Steinöl.

I. Amerikanisches oder pennsylvanisches Steinöl.

Das amerikanische oder pennsylvanische Erdöl ist im wesentlichen ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, und zwar finden sich in dem naturellen Produkte die Glieder dieser Reihe vom Methan aufsteigend bis zu den kohlenstoffreichsten Repräsentanten. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan, Propan, Butan sind zum Teil in dem rohen Erdöle gelöst, zum Teil entweichen sie aus den Erdölquellen. Außer den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe enthält das amerikanische Erdöl noch kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen bis jetzt Pseudocumol und Mesitylen: $C^6H^3(CH^3)^3$ (bis 8 Proz. im Rohöle, bis 0,2 Proz. im Brennöle) mit Sicherheit nachgewiesen sind, sowie hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (vgl. russisches Petroleum). Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe und der Naphtenreihe scheinen nur vereinzelt darin vorzukommen: das Erdöl von Kanada enthält Hexylen: C^6H^{12} und dessen Homologe; das Erdöl von Kolumbia ähnelt in der Zusammensetzung dem russischen Petroleum. Einzelne Sorten des Roherdöles scheinen ganz sauerstofffrei zu sein, die meisten Sorten enthalten jedoch kleine Mengen sauerstoffhaltiger und bisweilen auch stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen. Das Erdöl von Texas enthält 1 Proz. Stickstoff und bis zu 3 Proz. Schwefel. Auch das sogenannte Limaöl, welches in Indiania, Westvirginien und Westohio gewonnen wird, enthält so beträchtliche Mengen von Schwefel, daß es vor seiner Verwendung als Leuchtöl durch Destillation über Kupferoxyd oder Eisenoxyd davon befreit werden muß. Das Erdöl von Kalifornien (ebenso wie das von Japan) zeichnet sich durch hohen Stickstoffgehalt aus.

Der erdölreiche Distrikt Nordamerikas erstreckt sich etwa 100 km lang parallel dem Alleghanygebirge vom Ontariosee aus bis zur Grenze von Virginien und Kentucky. Derselbe umfaßt daher die westlichen Teile der Staaten New York, Pennsylvanien und Virginien sowie die an den Ohio grenzenden Teile Ohios und Kentuckys. Die ergiebigsten Erdölquellen befanden sich in dem Oil-creek-Tale, dessen Hauptplatz Oil-City ist. Seit etwa zehn Jahren scheinen sich die natürlichen Erdölvorräte dieser Ölregion zu verringern. Dafür sind in anderen Teilen Amerikas neue, ergiebige Ölquellen erschlossen. 1905 produzierte Pennsylvanien 28, Indiania und Ohio 18,9, Texas und Louisiana 40,6, Kalifornien 30,6 Millionen Faß (à 159 Liter).

In Kanada wird das Erdöl besonders am Busen von St. Lorenz und auf der westlichen Seite der zwischen dem Huronen-, Erie- und Ontariosee liegenden Halbinsel gewonnen. Auch in Kalifornien, auf Trinidad, in Peru und Bolivia kommt Erdöl in großer Menge vor.

Das Rohpetroleum findet sich in Pennsylvanien und in den Nachbarstaaten vorzugsweise in den unterirdischen Höhlungen und Klüften eines lockeren, der oberen devonischen Schicht angehörenden Sandsteines. In Kanada kommt dasselbe in einer, dem Silur und Devon angehörenden Kalksteinformation vor. Diese Gesteine sind von Petroleum mehr oder minder durchdrungen.

Behufs Gewinnung des Rohpetroleums treibt man in das Gestein mehr oder weniger tiefe Bohrlöcher, aus denen das Erdöl entweder freiwillig ausfließt, zuweilen sogar unter starkem Drucke herausschießt, oder aus denen es durch Pumpen gehoben wird. An einigen Orten des Öldistriktes kommen beständig fließende Quellen vor, an anderen Orten genügt es, Brunnen in den mit Öl getränkten Boden zu graben, um letzteres hierin anzusammeln und alsdann auszuschöpfen.

Über die Entstehung des Erdöls sind die Ansichten noch geteilt. Von den beiden einander gegenüberstehenden Hypothesen, der anorganischen und der organischen, ist die erstere, wonach die Bildung des Erdöls durch Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide, die im Innern der Erde vorhanden sind, entstanden sein soll, nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft kaum haltbar. Vor allem spricht dagegen die optische Aktivität fast aller Erdöle.

Auch die frühere Ansicht, daß sich das Erdöl gleichzeitig aus den Steinkohlen durch Einwirkung von Hitze und Druck auf verschüttete Holzmassen in frühen Erdepochen gebildet habe, ist aus geologischen und chemischen Gründen zu verwerfen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist vielmehr die Erdölbildung auf einen langsamen, durch erhöhte Temperatur und besonders durch starken Druck eingeleiteten Zersetzungsprozeß zurückzuführen, welchem tierische und in geringerem Umfange wohl auch niedere pflanzliche Organismen, bzw. die in denselben enthaltenen, im Schoße der Erde massenhaft angehäuften Fett- und Wachsmassen im Laufe der Jahrtausende anheim gefallen sind. Vermutlich sind es in erster Linie die im marinen Leben der Seetiere sich in großen Massen anhäufenden Fettsubstanzen, welche als Rohstoffe zur Bildung des Erdöls dienten.

Daß gerade Fett- und Wachsmassen an der Bildung des Petroleums beteiligt sind, geht aus den Versuchen von C. Engler hervor, durch welche konstatiert wurde, daß Fischtran und auch Wachs, wenn dieselben einer hohen Temperatur und gleichzeitig einem starken Druck ausgesetzt werden, als Zersetzungsprodukt ein Liquidum liefern, welches in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung dem amerikanischen Rohpetroleum ähnlich ist.

C. Engler, der hervorragendste Forscher auf diesem Gebiete, faßt das Ergebnis seiner Beobachtungen in folgenden Thesen zusammen:

1. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (einschließlich Wachs) untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben sich durch Fäulnis und Verwesung zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in sehr geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Zersetzung unter Abspaltung von Fettsäuren

beteiligt sein. 2. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen äußeren Bedingungen des Druckes, der Temperatur, sowie in sehr verschieden langen Zeitperioden vollzogen. 3. Die Verschiedenheit der einzelnen naturellen Petroleumsorten ist in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung. 4. Soweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Einwirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein. 5. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbauzwischenprodukte ist zuzugeben. 6. Der endgültige Übergang der Fettstoffe, Wachse usw. und ihrer mehr oder minder abgebauten Übergangsformen in Petroleum vollzog sich in zwei Stadien: a) in einer gewaltsamen Zersetzung derselben, entweder nach Analogie der Druckdestillation in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke; b) in einem darauf ganz allmählich im Laufe von Jahrtausenden vor sich gehenden Wiederaufbau komplexerer Moleküle (Schmieröle), sowie der Bildung von Naphtenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der ersten Zersetzung und eventuell der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel. Hochmolekulare Öle und Naphtene können teilweise auch schon im ersten Umsatzstadium gebildet sein. 7. Die optische Aktivität der Erdöle ist durch die Beimischung einer relativ nur geringen Menge einer sehr stark aktiven, fast immer rechtsdrehenden Substanz bedingt, die sich in der Hauptsache aus Cholesterinen gebildet hat.

Die Wachsmassen, welche an der Bildung des Petroleums beteiligt sind, werden nach G. Kraemer besonders von Diatomeen und Algen, deren Verwesungsprodukte massenweise im Schoße der Erde angehäuft sind (Seeschlick), geliefert.

Auf Lebewesen der Meeresfauna weist als Rohstoff für die Erdölbildung das mit demselben meist gemeinsam auftretende, Spuren von Jod enthaltende (Pennsylvanien, Baku) Salzwasser hin.

Das pennsylvanische Rohöl bildet eine bräunliche, fluoreszierende, schwach rechts drehende Flüssigkeit von 0,782 bis 0,820 spez. Gew. In einzelnen Fällen steigt das spez. Gew. bis auf 0,930. Über Gesamtproduktion und Ausfuhr vgl. S. 132.

Die amerikanischen Erdöle können im naturellen Zustande nicht direkt Verwendung finden, sondern müssen zuvor einer Reinigung und Scheidung durch fraktionierte Destillation unterworfen werden. Letzteres geschieht in den Petroleumraffinerien, besonders zu Cleveland, Pittsburg, New York. Der eigentlichen, d. h. chemischen Reinigung des Rohpetroleums geht gewöhnlich eine fraktionierte Destillation voraus, bei welcher das Rohöl zunächst in Leichtöl oder Petroleumnaphta (bis 150°), in Brennöl, Leuchtöl oder Kerosinöl (bis 300°) und schwere Öle (über 300°) zerlegt wird. Das pennsylvanische Rohöl liefert hierbei 10 bis 20 Proz. Petroleumnaphta, 60 bis 70 Proz. Leuchtöl und 10 bis 20 Proz. schwere Öle. Von diesen Destillaten wird dann der zu Beleuchtungszwecken bestimmte Anteil noch einer successiven Behandlung mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser

unterworfen. Das so gereinigte Leuchtöl wird, ehe es in den Handel kommt, einer Klärung und darauf folgenden Filtration durch Sand- oder Salzfilter, bisweilen auch noch einer zweiten, sorgfältigen Rektifikation unterworfen, einesteils um die letzten Spuren von Wasser und sonstigen Verunreinigungen zu entfernen, anderenteils um dasselbe möglichst geruchlos und wasserhell zu machen.

Die Verarbeitung der einzelnen Fraktionen des Rohpetroleums geschieht zum Teil in Amerika (vom Leuchtpetroleum aufwärts), zum Teil in Europa (vom Leuchtpetroleum abwärts, die sogenannte Naphta oder Petroleumnaphta).

Die Siedepunktsgrenzen, innerhalb deren die einzelnen Fraktionen des Erdöles aufgefangen werden, sind nicht scharf bestimmt, sondern hängen ab von der Verwendung, welche die einzelnen Destillate finden sollen. Die bei der Destillation des Rohpetroleums entweichenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden abgeleitet und als Heizmaterial benutzt. Die flüssigen Destillate pflegen, teils in Amerika (vom Leuchtpetroleum aufwärts), teils in Europa (vom Leuchtpetroleum abwärts), in folgende Fraktionen zerlegt zu werden:

1. Cymogen, gasförmig.
2. Rhigolen, zwischen 18 und 37° siedend.
3. Canadol, Sherwoodoil, zwischen 37 und 50° siedend.
4. Petroleumäther, zwischen 50 und 60° siedend.
5. Petroleumbenzin, Gasoline, Gasolen, Gasäther, Kerosolen, zwischen 60 und 80° siedend.
6. Ligroine, zwischen 80 und 120° siedend.
7. Putzöl, Terpentinölsurrogat, zwischen 120 und 150° siedend.
8. Leuchtpetroleum, zwischen 150 und 300° siedend.
9. Schmieröl, Möhringsöl, zwischen 300 und 310° siedend.
10. Paraffin, Vaseline, über 310° siedend.

Der Gebrauch der einzelnen Bezeichnungen, namentlich für die niedriger siedenden Anteile des Petroleums, ist häufig ein sehr willkürlicher, so daß nicht selten der eine oder der andere obiger Namen auch für ein niedriger oder höher siedendes Produkt zur Anwendung kommt [1]).

---

[1]) Für technische Zwecke findet die Zerlegung der Petroleumnaphta, welche in Barrels (à 159 Liter) aus Amerika nach Europa gebracht wird, jetzt häufig auch in folgende Fraktionen statt:

	Siedepunkt	Spez. Gew.
Petroleumäther Nr. 0 . . .	50 bis 65°	0,620 bis 0,640
Petroleumäther Nr. 1 . . .	65 „ 72°	0,650 „ 0,660
Petroleumäther Nr. 2 . . .	72 „ 80°	0,660 „ 0,680
Petroleumbenzin	80 „ 120°	0,690 „ 0,700
Ligroine	120 „ 130°	0,710 „ 0,730
Putzöl	130 „ 200°	0,730 „ 0,750

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Fraktionseinteilung liefern 100 Tle. der zuvor mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Petroleumnaphta:

Die leicht flüchtigen Produkte des amerikanischen Steinöles, Rhigolen, Cymogen, Canadol, Sherwoodoil, finden anstatt Schwefelkohlenstoffs zum Lösen und Extrahieren von Fetten und fetten Ölen Verwendung; sie werden ferner benutzt zum Carburieren des Leuchtgases, indem man die Leuchtkraft des letzteren durch Imprägnieren mit den Dämpfen dieser leicht flüchtigen Petroleumkohlenwasserstoffe erhöht. Auch zur Herstellung von Leuchtgas selbst, sowie zu mancherlei anderen Zwecken, werden die niedrig siedenden Fraktionen des Petroleums verwendet.

Petroleumäther.

Syn.: *Aether petrolei*, Petroläther.

Als Petroleumäther bezeichnete die *Pharmacop. germ. Ed. I.*, abweichend von der technischen Nomenklatur (s. unten), ein Destillationsprodukt des amerikanischen Petroleums, welches zwischen 50 und 60° sieden und ein spez. Gew. von 0,660 bis 0,670 besitzen sollte. Meist enthielt jedoch dieser Petroläther auch noch Produkte, die unter 50° siedeten; infolgedessen besaß derselbe gewöhnlich ein spez. Gew., welches unter 0,660 (0,650 bis 0,660) lag. Derartiger Petroleumäther enthält als wesentlichste Bestandteile die Kohlenwasserstoffe C^5H^{12}: Pentan, und C^6H^{14}: Hexan, hat somit nichts in seiner Zusammensetzung gemein mit der Gruppe von organischen Verbindungen, welche man wissenschaftlich als **Äther** bezeichnet.

Eigenschaften. Der bei 50 bis 60° siedende Petroleumäther bildet eine farblose, leicht bewegliche, nicht fluoreszierende, ätherisch riechende, kaum an Petroleum erinnernde, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche mit Wasser nicht mischbar ist. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst sich der Petroleumäther etwa im Verhältnis von 1 : 2,5 bis 1 : 3; mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Ölen mischt er sich in jedem Mengenverhältnis.

Beim Aufbewahren an der Luft nimmt der Petroleumäther, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, leicht Sauerstoff auf; infolgedessen erleiden der Siedepunkt und das spez. Gew. desselben eine Erhöhung. Man bewahre daher den Petroleumäther in wohlverschlossenen Gefäßen an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte auf. Die leichte Entzündlichkeit dieser Flüssigkeit erfordert Vorsicht bei der Aufbewahrung größerer Mengen und bei dem Umgießen derselben aus einem Gefäße in das andere. Man han-

---

1 bis 5	Tle.	. . . . .	Petroleumäther Nr. 0
4 „ 7	„	. . . . .	„ Nr. 1
6 „ 7	„	. . . . .	„ Nr. 2
etwa 70	„	. . . . .	Petroleumbenzin
„ 5	„	. . . . .	Ligroine
„ 5	„	. . . . .	Putzöl
„ 5	„	. . . . .	Rückstand und Verlust.

tiere mit Petroleumäther und ähnlichen Flüssigkeiten daher nur bei Tage und vermeide dabei sorgfältig die Annäherung des Gas-, Kerzen- oder Lampenlichtes!

Der Petroleumäther findet Verwendung als lokales Anaesthetikum, als äußerliches Arzneimittel, zur Entfettung von Wolle, zur Extraktion von Fetten und fetten Ölen usw.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Petroleumäthers ergibt sich zunächst durch den Siedepunkt, durch das spez. Gew.: 0.650 bis 0,660, die Farblosigkeit, das Fehlen jeder Fluoreszenz und die leichte und vollständige Flüchtigkeit desselben. Zur Konstatierung letzterer Eigenschaft gieße man einige Tropfen des zu prüfenden Petroleumäthers auf die flache Hand oder auf ein Stück weißes Fließpapier; es trete hierbei schnelle und vollständige Verflüchtigung ein, ohne Hinterlassung jedweden Geruches, ebensowenig mache sich auf dem Papiere ein fettiger Rand bemerkbar.

Beim kurzen Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zeige sich weder eine Erwärmung, noch trete eine Färbung des Petroleumäthers oder der Schwefelsäure auf: fremde Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verunreinigungen. Zur Erkennung von Beimengungen leicht flüchtiger Anteile des Braun- und Steinkohlenteeröles — Braunkohlen-, Steinkohlenbenzin —, welche meist Schwefel oder Substanzen enthalten, die Silberlösung schwärzen oder reduzieren, versetze man 5 ccm Petroleumäther mit einem viertel Volumen alkoholischer Ammoniaklösung (*Spiritus Dzondii*) sowie einigen Tropfen Silbernitratlösung und tauche das in einem langen Reagenzglase befindliche Gemisch unter Umschütteln einige Male in heißes Wasser ein: es mache sich keine Braunfärbung bemerkbar.

Größere Beimengungen von Braunkohlen- oder Steinkohlenbenzin lassen sich in dem Petroleumäther schon durch den unangenehmen Geruch des Präparates, namentlich bei der freiwilligen Verdunstung desselben (s. oben), erkennen.

Über Prüfung auf Benzol und verwandte Kohlenwasserstoffe siehe unter Petroleumbenzin.

Petroleumbenzin.

Syn.: *Benzinum petrolei*, *Benzinum*, Benzin, Fleckwasser, Brönnersches Fleckwasser.

Das Petroleumbenzin oder Benzin der meisten Pharmakopöen — nicht zu verwechseln mit Benzol: C^6H^6, einem im Steinkohlenteere enthaltenen Kohlenwasserstoffe — ist der zwischen 60 bis 80° siedende Anteil des amerikanischen Petroleums. Als Petroleumbenzin kommen jedoch häufig auch Destillationsprodukte des Petroleums im Handel vor, welche sich unter oder über jenem Siedepunktsintervalle verflüchtigen (vgl. Anm. S. 110).

Das zwischen 60 und 80° siedende Petroleumbenzin enthält besonders Hexan: C^6H^{14} und Heptan: C^7H^{16}.

Eigenschaften. Das bei 60 bis 80° siedende Petroleumbenzin stimmt in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit denen des Petroleumäthers überein, mit welchem es sich häufig vermengt im Handel findet. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, leicht entzündliche, eigentümlich riechende, nicht fluoreszierende Flüssigkeit vom spez.

Gew. 0,66 bis 0,68. In Wasser ist das Petroleumbenzin unlöslich, in Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst es sich im Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 6. Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Öle lösen dasselbe leicht und in jedem Verhältnis auf. Jod wird von dem Petroleumbenzin mit fuchsinroter Farbe gelöst, wogegen es sich in Benzol mit himbeerroter Farbe löst. An der Luft und am Lichte zeigt das Petroleumbenzin die gleiche Oxydationsfähigkeit wie der Petroleumäther.

Das Petroleumbenzin dient als Fleckwasser zur Entfernung von Fett- und Schmutzflecken — zur chemischen Wäsche —.

Prüfung. Die Prüfung des Petroleumbenzins ist entsprechend der des Petroleumäthers auszuführen.

Von dem Benzol: C^6H^6, unterscheidet sich das Petroleumbenzin durch die Löslichkeit in Alkohol, indem ersteres schon mit einem halben Volum Alkohol eine klare Mischung liefert, das Petroleumbenzin dagegen, wie bereits erwähnt, das fünf- bis sechsfache Volum hierzu erfordert. Ein noch schärferer Unterschied tritt zwischen den beiden, nur in dem Namen, durchaus aber nicht in der Zusammensetzung ähnlichen Produkten hervor in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure sowie meist auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Isatin (Zersetzungsprodukt des Indigos, siehe dort). Etwa 1 ccm des zu prüfenden Petroleumbenzins trage man in die fünf- bis zehnfache Menge eines Gemisches aus 2 Tln. roher Salpetersäure und 1 Tl. englischer Schwefelsäure ein, erwärme die Flüssigkeit gelinde und verdünne sie schließlich mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser. Bei Anwesenheit von Benzol und seinen Homologen entstehen aus diesen, unter Entwickelung roter Dämpfe, gelbe Nitroverbindungen, welche leicht an dem bittermandelölartigen Geruche (besonders nach dem Verdünnen mit viel Wasser) sowie an dem hohen spez. Gew. zu erkennen sind. Reines Petroleumbenzin wird bei obiger Behandlung kaum verändert. Obige Probe gewinnt an Schärfe, wenn dieselbe zum Vergleich mit einem notorisch reinen Petroleumbenzin ausgeführt und der Geruch beider Proben alsdann verglichen wird.

Da das Benzol des Handels gewöhnlich 0,5 Proz. Thiophen: C^4H^4S, enthält und letzteres mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung von gebildetem Indophenin liefert, so läßt sich auch hierdurch die Gegenwart des käuflichen Benzols im Petroleumbenzin dartun. Zu diesem Zwecke löse man eine Spur Isatin etwa in der 30fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, füge etwa 1 ccm des zu prüfenden Petroleumbenzins zu und schüttle damit die kalte Mischung einige Zeit lang. Bei Gegenwart von thiophenhaltigem Handelsbenzol tritt, je nach der Menge desselben, nach kürzerer oder längerer Zeit eine blaugrüne bis blaue Färbung des Isatinschwefelsäuregemisches ein:

$$\underset{\text{Isatin}}{C^8H^5NO^2} + \underset{\text{Thiophen}}{C^4H^4S} = H^2O + \underset{\text{Indophenin.}}{C^{12}H^7NOS}$$

Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Indopheninreaktion lassen sich noch 5 Proz. und weniger an Handelsbenzol in dem Petroleumbenzin erkennen, besonders dann, wenn man gleichzeitig einen Parallelversuch mit reinem Petroleumbenzin ausführt.

Über den Nachweis von Destillationsprodukten der Braunkohle — Braunkohlenbenzin — siehe unter Petroleumäther.

Benzinum Petrolei Pharm. germ. Ed. IV.

Unter der Bezeichnung „Petroleumbenzin“ gelangen jetzt an Stelle von Petroleumäther und von Petroleumbenzin des Handels die zwischen 50 und 75° siedenden Anteile des amerikanischen Petroleums vom spez. Gew. 0,64 bis 0,67 zur arzneilichen Anwendung. Die Eigenschaften dieses Präparates entsprechen im wesentlichen denen des Petroleumbenzins (s. oben).

Prüfung. Die Reinheit dieses offizinellen Petroleumbenzins ergibt sich in der unter Petroleumäther und Petroleumbenzin erörterten Weise. Das deutsche Arzneibuch beschränkt sich auf die Feststellung der Farblosigkeit, das Fehlen der Fluoreszenz, der Flüchtigkeit, sowie die Ermittelung des Siedepunktes und des spez. Gew.

Der zwischen 80 und 120° siedende Teil des amerikanischen Petroleums vom spez. Gew. 0,68 bis 0,71, welcher technisch als Benzin bezeichnet wird (vgl. Anm. S. 110), dient zu den gleichen Zwecken wie das Benzin der Pharmakopöen. Dasselbe findet ferner ausgedehnte Verwendung in den Färbereien, Handschuhfabriken, Gummiwaarenfabriken usw. Zur Verminderung der Feuergefährlichkeit wird in demselben bisweilen 0,01 bis 0,1 Proz. ölsaures Magnesium aufgelöst. Als nicht brennbares Sicherheitsbenzin bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Vol. Benzin und 2 Vol. Vierfach-Chlorkohlenstoff. Als Automobilbenzin dient ein Benzin vom spez. Gew. 0,680 bis 0,690.

Eine zwischen 120 und 130° siedende Petroleumfraktion — technisch Ligroine genannt — findet Verwendung zur Bereitung von Leuchtgas — Petroleumgas —, als Lösungsmittel für organische Verbindungen, sowie zur Speisung der sogenannten Ligroinelampen. Das zwischen 130 und 150° aufgefangene, als Putzöl bezeichnete Petroleumdestillationsprodukt, dient zum Reinigen von Maschinenteilen sowie als Surrogat des Terpentinöles, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, Terpentin, zum Verdünnen von Ölfarben, Lacken usw.

Leuchtpetroleum.

Syn.: *Petroleum americanum*, amerikanisches Erd- oder Steinöl, raffiniertes Petroleum, Kerosin, Kerosinöl.

Das raffinierte Petroleum, welches in ausgedehntem Maße als Leuchtmaterial, seltener zum Vertilgen von Wanzen, Flöhen usw. und in der Veterinärpraxis Verwendung findet, ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluoreszierende, leicht bewegliche, eigentümlich unangenehm riechende, gewöhnlich zwischen 150 und 300° siedende Flüssigkeit, deren spez. Gew. zwischen 0,79 bis 0,81 schwankt. Dasselbe ist sehr schwach rechtsdrehend.

Der amerikanische Petroleumhandel wird fast vollständig von der *Standard Oil Company* beherrscht. Je nach der Färbung unterscheiden

die amerikanischen Petroleumraffinerien zwischen: *Water white*, *Prime white*, *Superfine white*, *Royal daylight* und *Standard white*. Einige Petroleumsorten werden jedoch von den Petroleumraffineuren auch mit besonderen Bezeichnungen belegt, wie z. B. *Sunlight*, *Sperm-oil*, *Astral-oil*, Astralin, Kaiseröl usw.

Das Leuchtpetroleum (Kerosin, Kerosinöl) enthält besonders die Kohlenwasserstoffe, C^9H^{20} bis $C^{15}H^{32}$, ferner kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, namentlich Pseudocumol und Mesitylen, etwa 0,2 Proz.

In Wasser ist das Leuchtpetroleum unlöslich, auch Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst nur wenig davon auf. Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Öle lösen dasselbe leicht und in jedem Mengenverhältnis. Von den Harzen und verwandten Stoffen löst das Leuchtpetroleum nur Asphalt, Elemiharz und Terpentin in beträchtlicher Menge; Kautschuk erweicht zunächst, quillt alsdann auf, und löst sich schließlich in der Wärme vollständig darin.

Durch Einwirkung der Luft bilden sich, besonders aus den höher siedenden Bestandteilen des Leuchtpetroleums, nicht unbeträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger, saurer Verbindungen. Infolgedessen löst Petroleum, welches dem Einflusse der Luft ausgesetzt war, Metalle, wie z. B. Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium und Natrium.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Leuchtpetroleums ergibt sich zunächst durch die möglichst wasserhelle, kaum gelbliche Farbe, den schwachen, nicht unangenehm empyreumatischen Geruch, sowie durch das spez. Gew. Letzteres liegt bei guten Petroleumsorten zwischen 0,795 und 0,805, im Mittel beträgt es 0,800 bei 15°. Einige amerikanische Erdöle besitzen allerdings ein niedrigeres spez. Gew. als 0,795, ohne dabei feuergefährlich zu sein, so z. B. das Korffsche *Astral-oil*: 0,788 und das durch hohen Entflammungspunkt und besondere Reinheit ausgezeichnete Kaiseröl: 0,785 bis 0,795. Die russischen Kerosine (siehe dort) haben durchschnittlich ein spez. Gew. von 0,820 bei 15°.

Das Petroleum reagiere neutral (Schütteln mit verdünnter Lackmuslösung). Werden 50 ccm Petroleum mit 1 ccm Natronlauge von 1,2 spez. Gew. zur Emulsion geschüttelt, so erscheine letztere im auffallenden Lichte rein weiß und durchaus nicht gelblich. Nach dem Absetzen der Natronlauge erleide dieselbe durch Zusatz von Salzsäure keine Trübung: organische Säuren, ungenügende Reinigung mit Schwefelsäure.

Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gebe das Petroleum an letztere keine Schwefelsäure ab; nach dem Ansäuern mit Salzsäure bewirke daher Chlorbaryumlösung, auch beim längeren Stehen, keine Trübung.

Schwefelgehalt. Der Gehalt an Schwefel übersteigt in guten Petroleumsorten 0,01 Proz. nicht. Ammoniakalische Silberlösung (siehe unter Petroleumäther) verhalte sich daher beim Erwärmen und Schütteln mit 10 ccm Petroleum möglichst indifferent. Die Anwesenheit von schwefelreicheren Ölen oder von Destillationsprodukten aus Torf, Braunkohle oder bituminösem Schiefer: Photogen, Solaröl usw., würde eine starke Schwärzung der Silberlösung bewirken. Das Vorhandensein letzterer Produkte würde sich auch beim Vermischen des zu prüfenden Petroleums (10 ccm) mit einem gleichen Volum konzentrierter reiner Schwefelsäure (1,840 spez. Gew.)

bemerkbar machen, indem bei gutem Leuchtpetroleum nur eine Erwärmung um wenige Grade, anderenfalls aber eine Temperaturerhöhung dieses Gemisches um 20, 30 und mehr Grade, je nach der Menge jener Produkte, stattfindet. Die Schwefelsäure, nicht dagegen das Petroleum, nimmt gewöhnlich bei dieser Probe eine rötliche oder bräunliche, jedoch innerhalb von fünf Minuten keine schwarzbraune Farbe an. Beim Schütteln mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 (je 10 ccm) werde die Säure und das Öl nicht gefärbt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes verbrenne man 10 bis 12 g Petroleum am Docht einer kleinen Lampe und sauge die Verbrennungsprodukte von dem oben geschlossenen Lampenzylinder mittels eines Aspirators (langsam ausfließenden, mit Wasser gefüllten Gasometers) derartig ab, daß die Flamme nicht rußt. Die abgesogenen Verbrennungsgase leite man durch zwei miteinander in Verbindung stehende Drechselsche Waschflaschen, die je 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und 10 ccm Wasser enthalten, und bestimme schließlich die Menge der gebildeten Schwefelsäure durch Fällung mit Chlor-

Fig. 17.

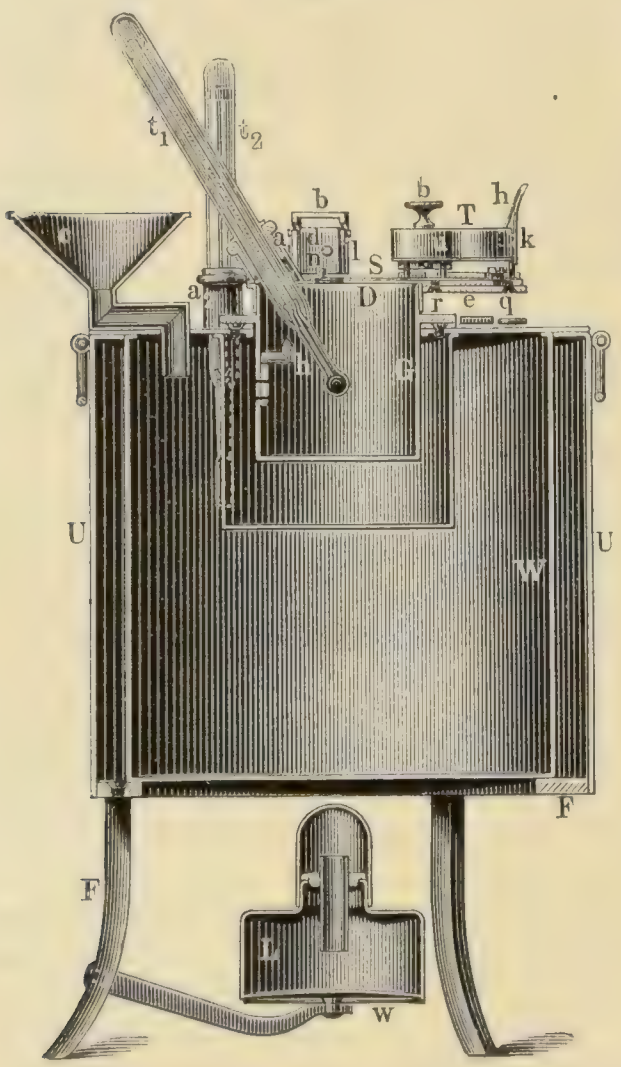
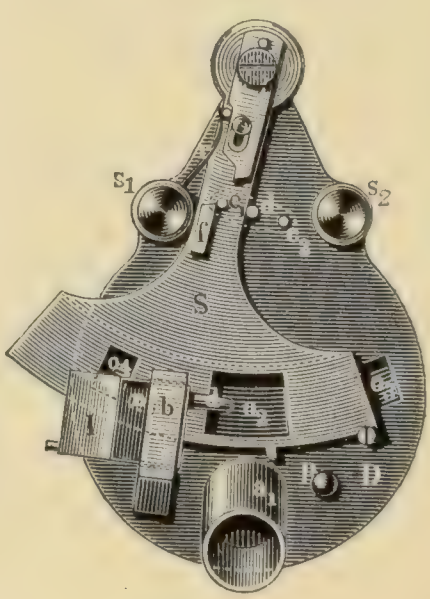


Fig. 18.



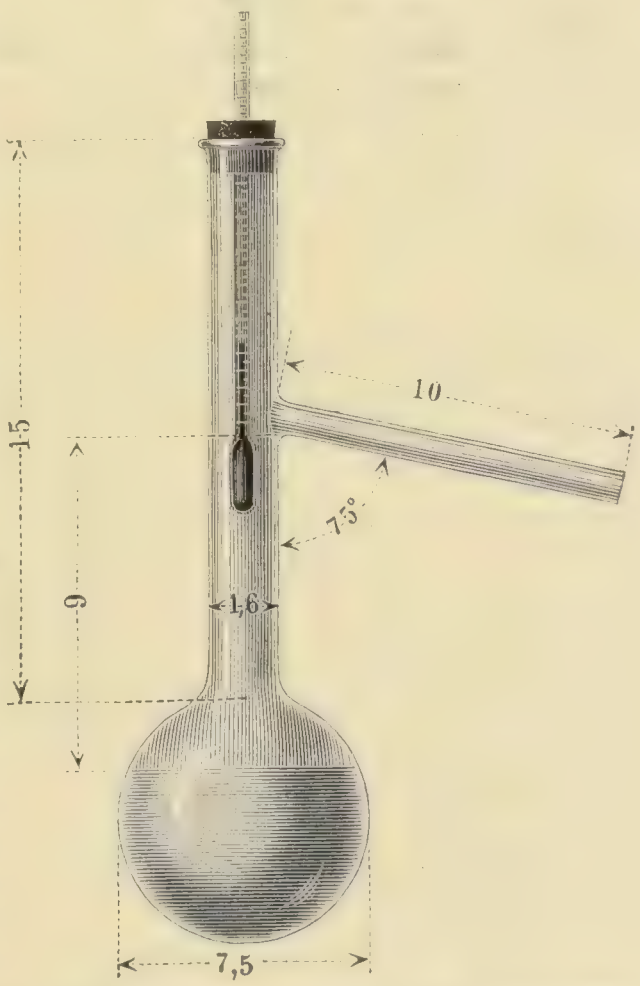
baryumlösung. Die Menge des verbrannten Petroleums ist durch Wägung der Lampe vor und nach der Verbrennung zu ermitteln.

Von besonderer Wichtigkeit für die offizielle Wertschätzung des Petroleums ist die Ermittelung des Entflammungspunktes sowie die des Siedepunktes durch eine Destillationsprobe.

Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist seit 1882 zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Leuchtpetroleums (*Flashing point*), d. h. desjenigen Temperaturgrades, bei welchem das Petroleum an die über ihm befindliche Luft so viel Dämpfe abgibt, daß ein entflammbares Gemisch entsteht, für Amerika, England und das Deutsche Reich der von Abel konstruierte Apparat (Fig. 17) acceptiert worden. Die Einrichtung und der Gebrauch dieses Prüfungsapparates sind folgende: In den kupfernen, auf einem eisernen Dreifuß sitzenden zylindrischen Mantel *U U* ist ein Wasserbad *W*

so eingesetzt, daß es oben denselben abschließt, indem beide Zylinder *U U* und *W* oben an eine runde, über dieselben beiderseits hervorragende Kupferplatte angelötet sind. In der Mitte dieser Kupferplatte befindet sich eine kreisförmige, mit einem Ebenholzringe eingefaßte Öffnung, in welche der messingene Petroleumbehälter *G* in einen lufterfüllten Hohlraum eingesenkt wird. *c* dient zum Füllen des Wasserbades *W*; t_2 zum Messen der darin obwaltenden Temperatur. Der Ölbehälter *G* trägt im Innern eine Einfüllmarke *h*; oben ist derselbe durch einen dicht schließenden Deckel abgeschlossen, durch den das Thermometer t_1 in das Innere hinabreicht, und auf dem sich die in Zapfen hängende, sich nach abwärts bewegende kleine Lampe *l* befindet. In dem Deckel des Ölbehälters *G* finden sich ferner drei rechteckige Öffnungen o_2, o_3, o_4 (Fig. 18), welche durch einen mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Schieber *S* geschlossen und geöffnet werden können. Die Lampe *l* ist an zwei Stützen so aufgehängt, daß sie sich um ihre horizontale Achse dreht und beim Öffnen des Schiebers *S* selbsttätig durch die gleiche Bewegung in eine solche Stellung gebracht wird, daß die Schnauze gerade bis auf die mittlere frei werdende Öffnung des Deckels hinabreicht (Figur 18). Beim Schließen des Schiebers *S* kehrt die Lampe in die ursprüngliche Stellung zurück.

Fig. 19.



Behufs Ausführung der Prüfung fülle man das Wasserbad *W* durch den Trichter *c* so weit mit Wasser, daß letzteres aus einer oben angebrachten Ausmündung wieder ausfließt, erwärme es durch die Spirituslampe *L* auf etwa 54° und senke alsdann den mit dem zu prüfenden Petroleum bis zur Marke *h* gefüllten Behälter *G*, nachdem er mit dem Deckel verschlossen ist, ein. Das Flämmchen der Ligroine- oder Petroleumlampe *l* sei nicht ganz 4 mm lang (so groß wie die weiße Perle *P* in Fig. 18). Sobald das Thermometer t_1 19° zeigt, beginnt man mit der Prüfung, indem man von 0,5 zu 0,5° den Schieber *S* öffnet und schließt und hierdurch die Flamme der Lampe *l* mit den Dämpfen des in *G* befindlichen Petroleums in Berührung bringt. Das Öffnen und Schließen geschieht derartig, daß der Schieber *S* durch einen sich selbst regulierenden und das Einsenken der Lampe *l* bewirkenden Federmechanismus *T* bewegt wird. Letzterer wird durch Drehen des Knopfes *b* aufgezogen und durch Drücken an dem Hebel *h* in Bewegung gesetzt. Hierdurch werden die Löcher o_2, o_3, o_4 des Deckels (Fig. 18) geöffnet und gleichzeitig das Flämmchen der Lampe *l* in die mittlere Öffnung ein wenig eingesenkt. Nach zwei Sekunden schließen sich die Löcher o_2, o_3, o_4 selbsttätig wieder, und hierdurch kehrt die Lampe in ihre ursprüngliche Stellung zurück. Diese Operation ist mit dem Steigen des Thermometers t_1 um jeden halben Grad zu wiederholen.

Die Temperatur, bei der man während einer solchen Operation eine Entflammung der in dem oberen Teile von *G* befindlichen Dämpfe beobachtet, gilt als Entflammungspunkt. Hierbei verlöscht die Flamme der Lampe *l*, während gleichzeitig eine blaue Flamme in das Innere des Petroleumbehälters *G* hineinschlägt. Dieser Versuch ist alsdann mit einer neuen Quantität Petroleum zu wiederholen. Ergibt sich hierbei in dem beobachteten Entflammungspunkte gegen den ersten Versuch eine Differenz von 1° oder mehr, so ist noch ein dritter Versuch anzustellen und alsdann das Mittel dieser drei Versuche als Entflammungspunkt anzusehen. Da der Entflammungspunkt von der Höhe des jeweiligen Barometerstandes beeinflußt wird, so ist die beobachtete Entflammungstemperatur bei genauen Bestimmungen noch auf den Normalbarometerstand von 760 mm zu reduzieren. Letzteres geschieht an der Hand einer Tabelle, die den Abelschen Petroleumprüfern beigegeben ist.

Bei Prüfung sehr flüchtiger Öle ist der Luftraum, in den der Petroleumbehälter *G* eingesenkt wird, mit kaltem Wasser zu füllen, bei sehr schweren Ölen dagegen mit Wasser von etwa 50°.

Nach dem Gesetze vom 24. Februar 1882 gilt im Deutschen Reiche ein Petroleum für „feuergefährlich", sobald sein Entflammungspunkt bei einem Barometerstande von 760 mm in dem Abelschen Apparate unter 21° C liegt.

Der Entzündungspunkt (*Burning point*), d. h. derjenige Temperaturgrad, bei welchem durch Annäherung einer kleinen Flamme das Petroleum sich selbst entzündet und weiter brennt, pflegt gegenwärtig nur noch sehr selten ermittelt zu werden.

Für manche Zwecke ist schon folgende empirische Prüfungsmethode des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur genügend. Man gieße bei Wohnzimmertemperatur (17 bis 18°) in ein flaches Gefäß (eine Untertasse) eine 1 cm hohe Schicht des zu prüfenden Petroleums und lasse in dasselbe ein brennendes Zündhölzchen hineinfallen. Bei gutem Petroleum sinkt letzteres verlöschend darin unter, ohne das Petroleum zu entzünden.

Für die Ermittelung der Feuergefährlichkeit und für die Beurteilung der Leuchtkraft des Petroleums ist jedoch die Ermittelung des an sich sehr niedrig normierten Entflammungspunktes allein nicht ausreichend, vielmehr ist hierzu noch die Bestimmung des Siedepunktes von größter Wichtigkeit. Zur Erzielung richtiger, besonders untereinander übereinstimmender Resultate ist es jedoch erforderlich, diese Destillation unter bestimmten Bedingungen auszuführen. Nach C. Engler werden 100 g des zu prüfenden Petroleums in einen tarierten Siedekolben von den umstehenden Dimensionen (Fig. 19), welcher mit einem 45 cm langen Kühlrohre in Verbindung steht, derartig der Destillation unterworfen, daß in der Minute 2 bis 2,5 ccm übergehen. Vor der Destillation ruße man den Kolben mit einer leuchtenden Gasflamme, soweit das eingefüllte Petroleum reicht, an und erhitze ihn alsdann direkt auf der nicht leuchtenden Gasflamme. Ist die Temperatur auf 150° gestiegen, so entfernt man die Flamme unter dem Siedekolben so lange, bis das Thermometer um mindestens 20° gesunken ist. Hierauf erhitzt man von neuem zum Sieden, bis das Thermometer wieder 150° zeigt, läßt abermals um 20° abkühlen und setzt dieses Abkühlenlassen und Wiedererhitzen so lange fort, als bei 150° noch meßbare Mengen von Öl übergehen. In gleicher Weise wird bei dem zweiten Fraktionspunkte: 300°, verfahren, und hierauf werden die Einzelfraktionen und der Destillationsrückstand gewogen. Auf diese Weise wird das Petroleum in drei Teile geteilt:

1. Leichtes Öl — Siedepunkt unter 150°.
2. Leuchtöl (Kerosin) — Siedepunkt 150 bis 300°.
3. Schweres Öl — Siedepunkt über 300°.

Über das Mengenverhältnis dieser drei Fraktionen liegen zurzeit in Deutschland keine amtlichen Bestimmungen vor. Das Petroleum ist um so besser, je weniger davon unter 150° und über 300° überdestilliert. Bei dem durch sehr hohen Entflammungspunkt ausgezeichneten Kaiseröl geht unter 150° kaum etwas über. Bei den sonstigen guten Petroleumsorten beträgt der Gehalt an Leichtöl (bis 150°) nicht wesentlich mehr als 10 Proz., an schwerem Öl (über 300°) höchstens 10 Proz. Ein größerer Gehalt an Leichtölen erhöht die Feuergefährlichkeit, ein größerer Gehalt an schweren Ölen verschlechtert das Brennen, da das Petroleum mit steigendem Siedepunkte und steigendem spez. Gew. immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen wird und ferner die hochsiedenden Erdöle beim Brennen einen koksartigen Ring am Dochte abscheiden. Ein hoher Gehalt an schweren Ölen bedingt auch ein leichtes Erstarren des Petroleums im Winter. Die gute Beschaffenheit eines Petroleums läßt sich auch durch vergleichende Brennversuche mit einer gut konstruierten Lampe, unter Benutzung eines anerkannt guten Petroleums als Vergleichsobjekt, feststellen.

Paraffin.

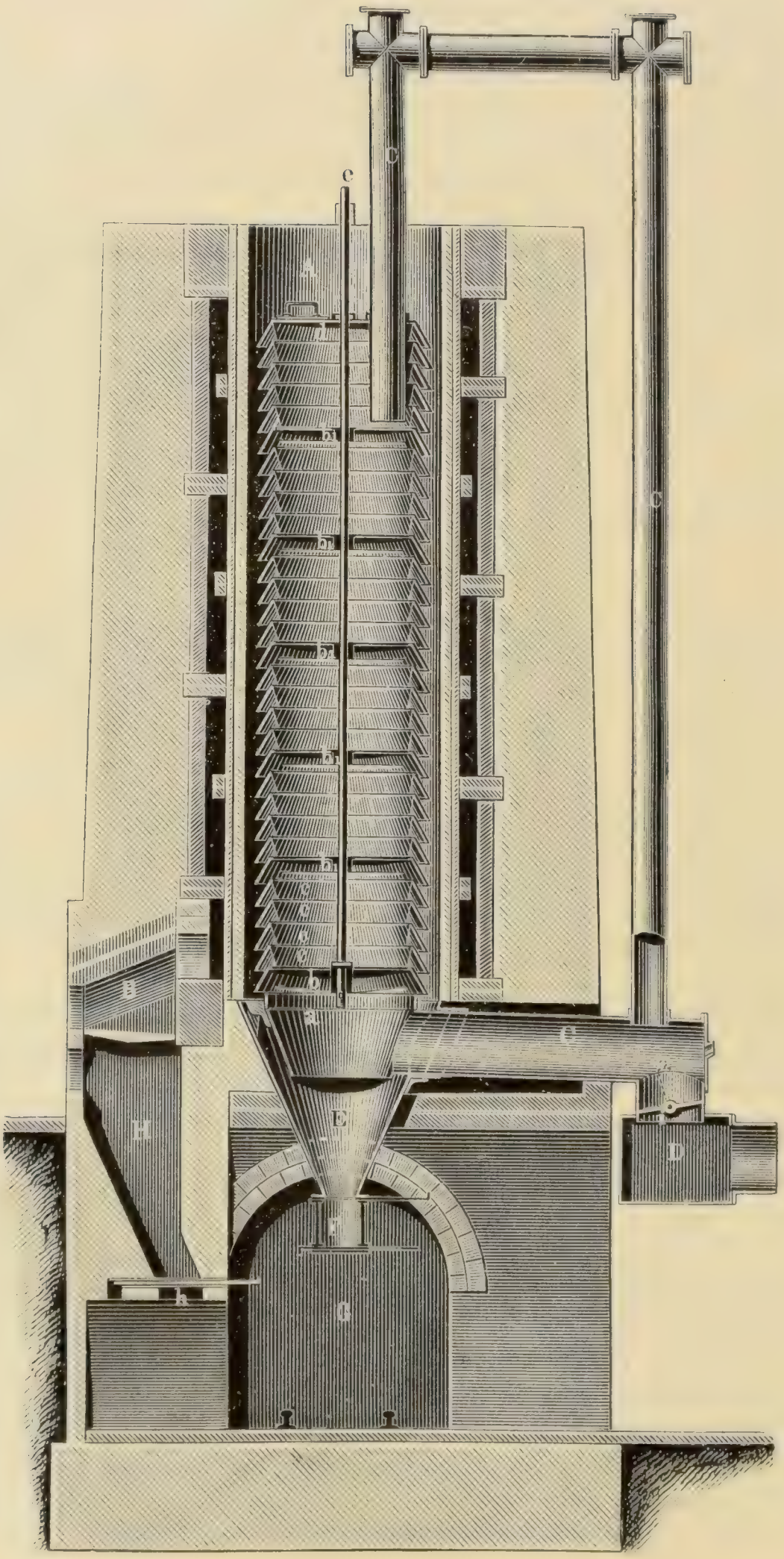
Als Paraffin, abgeleitet von *parum affinis* (s. S. 97), bezeichnet man ein über 300° siedendes Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, denen meist Kohlenwasserstoffe der Naphtenreihe (s. S. 96) in größerer oder kleinerer Menge beigemengt sind.

Geschichtliches. Das Vorkommen des Paraffins im Erdöle von Tegernsee ist bereits i. J. 1820 von Buchner beobachtet worden. Der Name Paraffin ist jedoch erst i. J. 1830 von Karl von Reichenbach für ein Produkt gebraucht worden, welches dieser Forscher in dem Buchenholzteer auffand. Die fabrikmäßige Darstellung des Paraffins (1847), welche in der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre besonders in der Provinz Sachsen einen großen Aufschwung nahm, ist das Verdienst des englischen Chemikers Young.

Vorkommen. Das Paraffin findet sich gelöst in größerer oder kleinerer Menge in dem Erdöle. In fester Form kommt dasselbe, wahrscheinlich als Verdunstungsrückstand des Erdöls, unter dem Namen Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden vor, z. B. in Galizien, besonders bei Boryslaw am Nordabhange der Karpathen, in Siebenbürgen, in der Moldau, auf der Ostküste des Kaspischen Meeres, namentlich auf der Insel Tschelekän (*Nefte-gil* genannt). Sehr große Mengen von Paraffin werden auch aus den Produkten der trockenen Destillation gewisser Braunkohlensorten und des bituminösen Schiefers gewonnen. Geringe Mengen von Paraffin kommen auch in den Destillationsprodukten des Torfes, im Holz- und Steinkohlenteer, sowie im animalischen Teer (im Tieröl) vor.

Die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Paraffine ist je nach dem Materiale, aus welchem dasselbe bereitet wird, und je nach der Art der Gewinnung desselben eine verschiedene. Das aus dem amerikanischen Petroleum gewonnene Paraffin: Erdölparaffin, scheint

Fig. 20.



im wesentlichen nur Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe zu enthalten: vermutlich $C^{20}H^{42}$ bis $C^{27}H^{56}$, wogegen das aus dem indischen Steinöle, dem Steinöl von Rangoon, dargestellte Paraffin: Belmontin, ebenso das aus Ozokerit und aus den Destillationsprodukten der Braunkohle, des Torfes usw. bereitete, neben jenen Kohlenwasserstoffen noch solche der Naphtenreihe (s. S. 96) enthält. Besonders reich an kohlenstoffreichen Naphtenen ist das Ozokeritparaffin und das Belmontin. Das Braunkohlenparaffin dürfte in der Zusammensetzung in der Mitte stehen zwischen dem Erdöl- und dem Ozokeritparaffin.

Bei der Analyse von Paraffinen verschiedenen Ursprungs wurde folgende prozentische Zusammensetzung ermittelt:

	Aus sächsischer Braunkohle	Aus Erdöl (Ohio)	Aus Erdöl (Rangoon-Öl)	Aus Ozokerit	Aus Boghead-kohle	Aus Torf	Aus bitum. Schiefer
C . .	85,02	85,10	85,15	85,26	85,10	85,09	85,63
H . .	14,98	15,10	15,29	14,74	15,20	15,10	14,24

Darstellung des Paraffins.

a) Paraffin aus Erdöl. Das aus den hochsiedenden Anteilen des indischen Erdöles durch Abkühlen und Auskristallisierenlassen gewonnene Hartparaffin führt im Handel den Namen Belmontin, da es zuerst von De la Rue Mitte des 19. Jahrh. im Belmontquartier zu London gewonnen wurde. Die Reinigung desselben wird in einer ähnlichen Weise bewirkt wie die des Braunkohlenparaffins (s. dort). Das gleiche gilt für das Hartparaffin, welches aus Texas- und Ohio-Erdöl dargestellt wird. Das anfänglich nur aus amerikanischem, später auch aus anderem Erdöl gewonnene Weichparaffin führt den Namen Vaseline oder Cosmoline (s. dort).

b) Paraffin aus Braunkohlenteer. Der durch trockene Destillation der Braunkohle — Schwelkohle — in stehenden, im Innern mit einem System übereinandergreifender glockenförmiger Eiseneinsätze versehenen, konischen Zylindern[1]), Fig. 20, von 5 m Höhe und 1,5 bis 2 m Weite gewonnene Teer — Braunkohlenteer — wird zur Paraffingewinnung zunächst nach Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proz. Ätzkalk einer nochmaligen Destillation unterworfen und hierbei das Destillat nach dem Siedepunkt in zwei Teile, einen paraffinarmen — Rohöl — und einen paraffinreichen — Rohparaffinmasse —, zerlegt. Um die so erhaltene Rohparaffinmasse von Phenolen, Pyridinbasen, Harz usw. zu befreien, behandelt man dieselbe wiederholt mit 3 bis 5 Proz. Schwefelsäure, hierauf mit Natronlauge und destilliert schließlich die auf diese Weise gereinigte Masse von neuem. Aus letzterem Destillate scheidet sich alsdann das Paraffin, bei längerem Stehen an einem kühlen Orte, in schuppigen Kristallen aus, die nach dem Abpressen in Filterpressen durch Zusammenschmelzen mit 10 bis 15 Proz. der flüchtigsten Produkte des Braun-

[1]) Nach Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle. Da die wertvollsten Bestandteile des Braunkohlenteers bereits bei Rotglut eine tiefergreifende Zersetzung erleiden, so ist es bei dem Schwelbetrieb erforderlich, daß die dabei gebildeten Produkte möglichst rasch aus den Retorten entfernt werden. Die bei *A* eingeführte Schwelkohle gleitet in dünner Schicht an den Retortenwandungen nieder; die Destillationsprodukte treten durch die zwischen den glockenförmigen Einsätzen befindlichen Schlitze in den inneren, weniger heißen Teil der Retorte ein und werden von hier durch die Röhren *C, C* mittels eines Exhaustors nach einem System von Kühlröhren abgesogen. Die hier nicht kondensierten Gase werden im Verein mit gewöhnlicher Braunkohle zum Heizen der Retorten verwendet.

kohlenteers — Braunkohlenbenzin — und abermaliges Pressen der wieder erkalteten Masse weiter gereinigt werden.

Die Teerausbeute aus den Braunkohlen ist je nach der Beschaffenheit derselben eine sehr verschiedene. Einen für die Paraffindarstellung geeigneten Teer liefert nur die besonders in der Provinz Sachsen vorkommende Schwelkohle (Pyropissit), eine im trockenen Zustand grauweiß oder graugelb gefärbte, leichte Kohle mit mattem, erdigem Bruche. Eine Tonne (lufttrocken = 50 bis 90 kg) derartiger Kohle liefert 15 bis 18 kg Teer. 100 Tle. Teer liefern 5 bis 8 Tle. leichte Öle, 28 bis 35 Tle. Solaröl und Photogen, 15 bis 17 Tle. Paraffin und 10 bis 15 Tle. schwere Öle. Durch Extraktion mit Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln lassen sich der Schwelkohle beträchtliche Mengen einer wachsähnlichen, über 70° schmelzenden Masse: Montanwachs, entziehen, welche durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen für die Kerzenfabrikation leicht gereinigt werden kann. Das Montanwachs enthält kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Die wässerige Flüssigkeit, welche bei der trockenen Destillation der Schwelkohle erhalten wird, enthält Essigsäure, Propionsäure, N.-Buttersäure, N.-Valeriansäure, Brenzkatechin usw. Die abdestillierte Schwelkohle, die sich bei *E* ansammelt, dient als Grudekoke.

Als Nebenprodukte werden bei der Paraffingewinnung aus Braunkohlenteer, besonders aus dem paraffinarmen Rohöl, reichliche Mengen flüssiger Produkte — Mineralöle — erhalten, welche zum Teil als Schmiermittel: Paraffinöl vom spez. Gew. 0,870 bis 0,900, zum Teil zur Ölgasfabrikation: vom spez. Gew. 0,840 bis 0,870, sowie zum Teil zu Beleuchtungszwecken Verwendung finden: Solaröl vom spez. Gew. 0,825 bis 0,835; Photogen oder deutsches Petroleum vom spez. Gew. 0,810 bis 0,825. Das Braunkohlenbenzin vom spez. Gew. 0,770 bis 0,810 dient meist zur Reinigung des Paraffins (s. oben). Letztere Produkte, welche aus dem paraffinarmen Rohöl, nach dessen Behandlung mit Schwefelsäure und mit Natronlauge, durch fraktionierte Destillation gewonnen werden, sind dem Erdöle nahe verwandt, da sie im wesentlichen ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Mineralöle besitzen jedoch einen unangenehmeren Geruch, als dies bei dem Erdöle der Fall ist; sie enthalten ferner meist auch schwefel- und sauerstoffhaltige Produkte, welche schwärzend auf ammoniakalische Silberlösung einwirken (s. S. 112). In der Zusammensetzung scheinen die Braunkohlenteerkohlenwasserstoffe in der Mitte zu stehen zwischen den Kohlenwasserstoffen des Erdöls und denen des Steinkohlenteers.

Die Darstellung von Paraffin aus den Produkten der trockenen Destillation des Torfes, der Steinkohle und besonders der bituminösen Schiefer (Schottland) geschieht in einer ähnlichen Weise wie die aus dem Braunkohlenteer.

c) Paraffin aus Ozokerit. Das als Ozokerit, Erdwachs, Nefte-Gil oder Naft-Gil, besonders in Galizien (Produktion 1905 2957 Tonnen à 1000 kg) im miozänen Salzton (der jüngeren Tertiärformation) natürlich vorkommende, bergmännisch, häufig in sehr primitiver Weise, gewonnene Paraffin besitzt je nach seinem Vorkommen (s. S. 119) verschiedene Härte, Farbe und Beschaffenheit. Dasselbe tritt auf in blätterigen, faserigen oder dichten Massen, deren Farbe zwischen einem reinen Wachsgelb und einem dunklen grünlichen Braun variiert. Der Schmelzpunkt des Ozokerits schwankt zwischen 60 und 75°.

Die Reinigung des Ozokerits geschieht nur zum geringen Teil durch Destillation im luftverdünnten Raume oder mit überhitztem Wasserdampfe —

Ozokeritparaffin —. Die überwiegende Hauptmenge des Ozokerits, namentlich der härteren Sorten, wird in Galizien, zum Teil auch in Deutschland, durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, bezüglich mit konzentrierter Schwefelsäure bei 160° und Entfärben der wieder entsäuerten Masse durch Tierkohle oder durch die kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation gereinigt.

Nach E. v. Boyen wird der Ozokerit zu diesem Zwecke in schmiedeeisernen Kesseln auf 100° erhitzt und alsdann unter Umrühren mit 18 Proz. Schwefelsäure von 66° Baumé versetzt. Unter stetem Umrühren wird hierauf die Mischung auf 160 bis 165° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis nach dem Aufhören der Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid sich die Verunreinigungen als eine leicht trennbare, hartkörnige, sandige Masse — Säureasphalt — abgeschieden haben, auf der der Ozokerit als eine grünliche, klare Flüssigkeit schwimmt. Ist diese Trennung erzielt, so wird die Temperatur unter langsamem Umrühren allmählich auf 175 bis 180° gesteigert, um die letzten Reste der schwefligen Säure zu entfernen. Der auf diese Weise gereinigte, von dem Säureasphalt getrennte Ozokerit wird hierauf bei 100° mit 5 bis 6 Proz. Entsäuerungspulver (verkohlten tierischen Abfallstoffen) und nach vollendeter Entsäuerung mit 1 bis 2 Proz. Entfärbungspulver (den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation) versetzt, um schließlich durch Faltenfilter bei 100° filtriert zu werden.

Das auf obige Weise gewonnene „gelbe Ceresin“ wird durch abermalige Behandlung mit Schwefelsäure von etwa 81 Proz. SO^3-Gehalt und darauf folgendes Entsäuern und erneutes Entfärben in „weißes Ceresin“ verwandelt.

Der auf diese Art gereinigte Ozokerit kommt unter dem Namen Ceresin in den Handel, weil derselbe in seinen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Bienenwachs besitzt. Bisweilen befreit man auch den durch Ausschmelzen von erdigen Beimengungen getrennten Ozokerit, vor der Behandlung mit Schwefelsäure, erst durch überhitzte Wasserdämpfe von den leicht siedenden Anteilen.

Das durch direkte Destillation aus dem Ozokerit gewonnene Paraffin hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als das ohne Destillation gewonnene sogenannte Ceresin, da ein Teil der hochschmelzenden Kohlenwasserstoffe bei der Destillation eine Zersetzung, bezüglich eine Spaltung in kohlenstoffärmere, niedriger schmelzende Produkte erleidet. Die bei der Ozokeritdestillation resultierenden flüssigen Produkte werden als Ozokeritnaphta, bezüglich Ozokeritöl bezeichnet.

Eigenschaften des Paraffins. Das Paraffin bildet im gereinigten Zustande eine geruch- und geschmacklose, durchscheinende, glänzende Masse von bläulichweißer Farbe und hellem Klange, welche sich nur wenig fettig anfühlt. Die Härte des Paraffins ist größer als die des Talges, geringer aber als die des Wachses. Der Schmelzpunkt des Paraffins schwankt je nach seiner Herkunft zwischen 40 und 85°. Das im Handel befindliche, aus Braunkohlenteer gewonnene Prima- oder Hartparaffin schmilzt gewöhnlich zwischen 54 und 60°, das aus Erdöl bereitete Paraffin meist zwischen 42 und 45°, indessen sind auch Erdölparaffine im Handel, welche erst bei 50 bis 56°, ja sogar bisweilen erst bei 61° schmelzen, wie z. B. das aus Rangoon-Erdöl bereitete Belmontin. Der Ozokerit liefert ein gewöhnlich undurchsichtiges Paraffin vom Schmelzpunkt 70 bis 85°. Je nach dem Schmelzpunkt variiert das

spez. Gew. des Paraffins zwischen 0,875 und 0,930. Ein bei 56° schmelzendes Paraffin hat ein spez. Gew. von 0,910 bis 0,912, ein bei 76° schmelzendes von 0,925.

In Wasser ist das Paraffin unlöslich, auch Alkohol löst nur wenig davon auf (100 Tle. kochender Weingeist lösen 3 Tle. Paraffin). In Äther (1 : 50), Schwefelkohlenstoff (1 : 7,6), Chloroform (1 : 41), fetten Ölen und in leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleumäther, Benzin (1 : 8,5) usw., löst sich das Paraffin bei 20° leichter auf[1]). Aus gesättigten Lösungen scheidet sich das Paraffin in glänzenden, blätterigen, rhombischen Kristallen aus. Mit Wachs, Walrat, Fett und Harzen mischt sich das Paraffin im geschmolzenen Zustande in jedem Mengenverhältnis.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Paraffin von konzentrierten Säuren und Alkalien nicht verändert, erst bei stärkerem und anhaltendem Erhitzen wird es von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen. Letztere führt es in Säuren der Fettkörpergruppe über, z. B. Essigsäure, Bernsteinsäure, Cerotinsäure, Paraffinsäure: $C^{24}H^{48}O^2$. Chlor und Brom wirken nur auf geschmolzenes Paraffin ein, unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff und Bildung von Halogenabkömmlingen. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt das Paraffin Schwefelwasserstoff in großer Menge.

Das Paraffin siedet über 300° und destilliert meist unzersetzt über. An der Luft längere Zeit erhitzt, färbt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff braun bis schwarz.

Anwendung des Paraffins. Die härteren Paraffinsorten finden hauptsächlich Verwendung zur Fabrikation von Kerzen — Paraffinkerzen —. In geringerer Menge dient dasselbe, besonders in Gestalt des aus Ozokerit gewonnenen Ceresins (s. unten), zu arzneilichen Zwecken sowie als Ersatz des gelben und des weißen Wachses. Die weicheren Paraffinsorten finden Verwendung als Zusätze zu Wachs und Stearin, zum Imprägnieren von Papier, Holz, Gips, Leder und Geweben, zur Aufnahme gewisser Parfüms — Enfleurage von Reseda, Veilchen, Jasmin usw. —, als Schmiermittel für Maschinen usw.

In den Laboratorien wendet man das Paraffin an als Bad, zur Erzeugung konstanter hoher Temperaturen — Paraffinbäder — sowie zum luftdichten Verschluß von Flaschen und Apparaten, zum Überziehen von Korkstopfen usw.

Als Mineraltalg findet ein Gemenge von Ozokeritparaffin und Solaröl als Schmiermittel für Maschinen Verwendung. Zum gleichen Zwecke dienen die Produkte, welche als Paraffinöl, Vulkanöl, Mineralsperm-oil, Phoenix-oil, Globe-oil, Schmieröl, Lubricating-oil, Belmontinöl usw. im Handel vorkommen und sämtlich aus paraffinhaltigem Solaröl oder aus hochsiedendem Petroleum bestehen.

---

[1]) Obige Zahlen beziehen sich auf Ozokeritparaffin vom Schmelzp. 64 bis 65° (Pawlewski, Ber. 1888, S. 2974).

Ein Teil der hochsiedenden Anteile des Erdöls (Petroleumrückstände) wird auch in Amerika, Galizien, Rumänien usw. durch destruktive Destillation, den Crakingprozeß, in leichter flüchtige Produkte verwandelt. Die Schmieröle werden zu diesem Zwecke in eisernen Retorten destilliert, deren stark erhitzte Wände dann eine Spaltung der kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe in kohlenstoffärmere herbeiführen.

Paraffinum solidum.

(Ceresin.)

Als *Paraffinum solidum* läßt die *Pharmac. germ. Ed. IV.* gebleichten Ozokerit oder sogenanntes weißes Ceresin (vgl. S. 123) anwenden. Dasselbe soll eine weiße, geruchlose, mikrokristallinische Masse bilden, welche zwischen 74 und 80° schmilzt. Das spez. Gew. derartigen Ceresins beträgt 0,918 bis 0,928. In seinen Eigenschaften entspricht dasselbe dem Hartparaffin (s. oben).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Ceresins ergibt sich zunächst durch die weiße Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt: 74 bis 80°. Zur Bestimmung des letzteren schmelze man eine kleine Menge Ceresin auf einem Uhrglase, sauge davon etwas (etwa 0,8 bis 1 cm hoch) in ein unten offenes, kapillar ausgezogenes Röhrchen, lasse dasselbe 24 Stunden zur vollständigen Erstarrung liegen und befestige es dann derartig an einem Thermometer, daß die Ceresinmasse möglichst eng an der Thermometerkugel anliegt. Hierauf senke man das Thermometer in ein Becherglas mit Wasser ein (siehe I. anorgan. Teil, S. 24) und erhitze letzteres sodann unter häufigem Umrühren derartig, daß das Thermometer langsam steigt. Der Schmelzpunkt markiert sich dadurch, daß die Ceresinmasse durchsichtig und alsdann von dem umgebenden Wasser emporgeschnellt wird. In diesem Moment ist die Temperatur am Thermometer abzulesen und als Schmelzpunkt zu notieren.

Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem zuvor mit warmer konzentrierter Schwefelsäure ausgespülten Reagenzglase im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt, färbe sich das Ceresin, auch nach Verlauf von einer Stunde, nicht; ebensowenig nehme die Schwefelsäure eine Färbung, oder doch nur eine Gelbfärbung an: sauerstoffhaltige, harzartige Beimengungen. Die *Pharmac. germ. Ed. IV.* begnügt sich mit zehn Minuten langem Erhitzen.

Beim Auskochen mit Wasser nehme letzteres keine saure Reaktion an.

Paraffinum liquidum.

(Paraffinöl, Ozokeritöl.)

Als *Paraffinum liquidum* sollen nach der *Pharmac. germ. Ed. IV.* die über 360° siedenden, flüssigen Anteile der Kohlenwasserstoffe des Erdöles Verwendung finden. Es eignen sich zur Gewinnung dieses Präparates besonders die hochsiedenden Produkte des im wesentlichen aus Naphtenen bestehenden russischen Petroleums (vgl. S. 129). Zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Beimengungen werden diese Öle zunächst wiederholt mit rauchender Schwefelsäure oder mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, dann durch successives Waschen mit Natronlauge und Wasser entsäuert und endlich

durch Filtration über Tierkohle oder über die kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation vollständig entfärbt.

Eigenschaften. Das *Paraffinum liquidum* bildet ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, nicht fluoreszierendes, neutral reagierendes Liquidum vom spez. Gew. 0,880 und höher.

Der Siedepunkt der Handelsware liegt gegen 300°. Die *Pharmac. germ. Ed. IV.* verlangt allerdings einen Siedepunkt von 360°. Ist das *Paraffinum liquidum* aus russischem Petroleum dargestellt, so setzt es sich im wesentlichen aus hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphtenen (s. S. 159), zusammen. In Wasser ist dasselbe unlöslich, auch von Alkohol wird es wenig gelöst.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des *Paraffinum liquidum* ergibt sich zunächst durch die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, die Flüchtigkeit, das Fehlen jeder Fluoreszenz, die optische Inaktivität, das spez. Gew. und den Siedepunkt.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Wasser verhalte es sich wie das *Paraffinum solidum*. Die quantitative Bestimmung des etwa vorhandenen Säuregehaltes ist unter Anwendung von 4 bis 5 g des Paraffinöles in der unter Schmieröl (s. S. 133) angegebenen Weise auszuführen. Der Säuregehalt werde nach Milligramm KOH, welche 100 g *Paraffinum liquidum* neutralisieren, bemessen.

Vaseline (Cosmoline).

Unter dem Namen Vaseline kommt seit 1875 ein Weichparaffin von salbenartiger Beschaffenheit im Handel vor, welches ebenfalls aus Erdöl, und zwar zuerst aus amerikanischem Erdöle von der *Chesebrough Company* in New-York, gewonnen wird. Zur Darstellung dieses Präparates wurden anfänglich die halbflüssigen Rückstände der Petroleumdestillation in eisernen Kesseln an der Luft so lange erhitzt, bis dieselben vollkommen geruchlos geworden waren, und alsdann mittels Tierkohle bei etwa 50° entfärbt. Gegenwärtig geschieht die Reinigung dieser Petroleumdestillationsrückstände meist in einer ähnlichen Weise wie die des Ozokerits (s. S. 123).

Die Darstellung der Vaseline ist seit längerer Zeit nicht mehr auf die Verarbeitung pennsylvanischer Erdölrückstände beschränkt, vielmehr dienen hierzu auch die Destillationsrückstände des elsässischen, galizischen und russischen Petroleums.

Die Vaseline bildet eine geruch- und geschmacklose, neutral reagierende, salbenartige, weißliche oder weißlichgelbe, nicht ranzig werdende Masse von der Konsistenz des Schweinefettes, als dessen Ersatz sie häufig bei Herstellung von Salben usw. Verwendung findet. Die amerikanische Vaseline schmilzt zwischen 33 und 35°, die sogenannte deutsche Vaseline, welche von der Firma Hellfrisch in Offenbach unter dem Namen Virginia-Vaseline fabriziert wird, bei 41 bis 42°. Letzteres Präparat ist merklich konsistenter als das amerikanische. Die österreichische Vaseline, von J. Hell u. Comp. in Troppau aus galizischem Erdöl dargestellt, schmilzt bei 45°. Das spez. Gew. der Vaseline ist je nach der Abstammung und der Bereitungsweise ein sehr verschiedenes, für amerikanische Vaseline: 0,860 bis 0,875, für deutsche Vaseline: 0,855 bis 0,860, für österreichische Vaseline: 0,880. Die aus Erdöldestillationsrückständen dargestellten Vaselinen, „die natürlichen Vaselinen“, sind eine wechselnde Mischung von Kohlenwasserstoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur zum

Teil fest, und zwar anscheinend amorph, zum Teil flüssig sind, trotzdem aber nahezu gleiche prozentische Zusammensetzung und annähernd gleichen Siedepunkt besitzen. Gegen Lösungsmittel und gegen Agentien verhält sich die Vaseline ähnlich dem Paraffin (s. oben).

Erhitzt man die Vaseline längere Zeit (15 Stunden) auf 110°, so absorbiert sie Sauerstoff und nimmt infolgedessen sauren Geruch und saure Reaktion an. Bei gewöhnlicher Temperatur zeichnet sich die Vaseline dagegen durch große Beständigkeit aus.

Die *Pharmac. germ. Ed. IV.* läßt an Stelle der natürlichen Vaseline ein künstliches, durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Ozokerit-Paraffin (*Paraffinum solidum*) und 4 Tln. Paraffinöl (*Paraffinum liquidum*) bereitetes Gemisch anwenden: *Unguentum Paraffini*, künstliche Vaseline. — Das letztere Präparat bildet eine weiße, durchscheinende, salbenartige, zwischen 40 und 50° schmelzende Masse, welche in den chemischen und physikalischen Eigenschaften im allgemeinen der natürlichen Vaseline entspricht. Da jedoch bei der künstlichen Vaseline die Eigenschaften der beiden Komponenten wesentlich mehr voneinander abweichen, als dies bei dem naturellen Produkte der Fall ist, so besitzt das *Unguentum Paraffini* eine geringere Homogenität als die naturelle Vaseline und läßt sich daher auch leicht wieder durch Destillation in einen flüssigen und einen festen Anteil trennen. Dieser Unterschied in der Homogenität tritt besonders beim Schmelzen und Wiedererstarren der beiden Präparate hervor. Während die natürliche Vaseline beim Erwärmen ganz allmählich vom durchsichtigen, salbenartigen Zustande in einen ganz dickflüssigen und hierauf erst allmählich in einen dünnflüssigen Zustand übergeht, erfolgt bei dem *Unguentum Paraffini* ein ziemlich plötzlicher Übergang von der breiartigen Form zur dünnen Flüssigkeit. Beim Erkalten geht die geschmolzene natürliche Vaseline allmählich wieder in eine durchsichtige salbenartige Masse, ohne daß dabei feste oder gar kristallinische Abscheidungen auftreten, über, wogegen sich bei der künstlichen Vaseline leicht feste kristallinische Ausscheidungen zeigen, die durch Betrachtung unter dem Mikroskope, schon bei mäßiger Vergrößerung, leicht zu erkennen sind. Während ferner die natürliche Vaseline bei 80° noch mehr als die zweifache, bei 50° mehr als die dreifache, bei 45° nur die fünffache Dickflüssigkeit des Wassers besitzt, ist die künstliche Vaseline bei 100° fast so dünn wie Wasser, jedoch schon bei 65° so dickflüssig, daß sie durch die Ausflußspitze eines Viskosimeters (s. S. 134) nicht mehr durchfließt (C. Engler).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Vaseline ergibt sich durch die Farbe, die Homogenität, die neutrale Reaktion, den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Schwefelsäure (s. *Paraffinum liquidum* und *solidum*). 1 g Vaseline mit 5 ccm Natronlauge und 5 ccm Wasser unter häufigem Umschwenken 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, liefere nach dem Erkalten ein Filtrat, welches beim Übersättigen mit Salzsäure nicht getrübt wird (Fette).

Vasogen ist eine der Vaseline ähnliche, jedoch durch größere Emulgierbarkeit ausgezeichnete Salbengrundlage, die durch Behandlung von Vaseline oder Vaselinöl mit komprimiertem Sauerstoff und darauf folgendem Zusatz von etwas Ammoniak hergestellt werden soll. Je nach dem Ausgangsmaterial bildet das Vasogen eine salbenartige Masse oder ein öliges Liquidum. Dasselbe ist durch einen Azofarbstoff gelb gefärbt, verdünnte Salzsäure nimmt daher beim Schütteln damit eine rote Farbe an.

Nach der *Pharmac. Ned. Suppl.* wird Vasogen durch Schütteln von 6 Tln. *Paraffinum liquidum*, 3 Tln. roher Ölsäure und 1 Tl. alkoholischer Ammoniaklösung von 10 Proz. NH^3 erhalten. *Vasogenum spissum* wird durch

Verseifung von 2 Tln. roher Ölsäure mit 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit und Mischen der so erhaltenen Seife mit 4 Tln. *Unguentum Paraffini* gewonnen. Nach dem Ergänzungsbuche für die *Pharmac. germ.* findet für die Darstellung von flüssigem Vasogen, *Vasolimentum*, an Stelle von *Paraffinum liquidum* gelbes Vaselinöl Verwendung. Letzteres ist eine dem *Paraffinum liquidum* ähnliche, ebenfalls aus den hochsiedenden Anteilen des Erdöls dargestellte, unvollständig entfärbte Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,890 bis 0,905.

Vasol, Valsol, Vasupol sind ähnliche Gemische wie das Vasogen. Vasenol soll ein Gemisch von gelber Vaseline mit kohlenstoffreichen Alkoholen, wie Cetyl-, Melissyl-, Carnaubylalkohol, sein.

Als Naftalan wird eine dem Ozokerit ähnliche Masse bezeichnet, welche durch Emulgierbarkeit mit wässerigen und alkoholischen Lösungen ausgezeichnet ist. Das „Naftalan" bildet eine zerreibliche, feste Masse von braunschwarzer Farbe und schwach grünlicher Fluoreszenz, welche namentlich in der Wärme einen teerartigen Geruch besitzt. Dasselbe schmilzt bei 110 bis 117° und zeigt ein spez. Gew. von 0,92 bis 0,94. Das Naftalan soll aus einem bei Naftalan (Kaukasus) vorkommenden Erdöle dargestellt werden. Ob dasselbe etwas Natronölseife enthält (Schroeder), ist nicht sicher bekannt (Aufrecht, Spiegel u. a.). Als Salbengrundlage und Arzneimittel empfohlen.

Nafalan ist eine Nachbildung des Naftalans.

II. Offizinelles Steinöl.

Syn.: *Oleum petrae*, *Oleum petrae italicum*, *Oleum petrae officinale*, *Petroleum crudum*, Bergöl, Bergnaphta, italienisches Steinöl.

Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Erdöl kam früher besonders aus Italien (Amiano, unweit Parma); gegenwärtig, wo die italienischen Quellen kaum noch nennenswerte Mengen von Erdöl liefern, kommt dasselbe meist aus Galizien, Siebenbürgen und Rumänien in den Handel. Dasselbe findet meist im naturellen, d. h. unrektifizierten Zustande Verwendung.

Eigenschaften. Das nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* offizinelle Steinöl bildet eine klare, gelbliche oder rötliche Flüssigkeit von eigentümlichem Erdharzgeruche und schön blauer Fluoreszenz. Das spez. Gew. desselben schwankt zwischen 0,75 und 0,85. Das offizinelle Steinöl ist gewöhnlich ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen und hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (vgl. galizisches Erdöl), denen kleinere oder größere Mengen sauerstoffhaltiger, harzartiger Produkte, sogenannte Erdharze, beigemengt sind. Letztere Bestandteile bedingen die schwach saure Reaktion dieser Erdölsorten und die eigentümliche Fluoreszenz derselben. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe fehlen in dem offizinellen Erdöle, wenigstens beginnt dasselbe gewöhnlich erst gegen 90° zu sieden.

In Wasser ist das offizinelle Steinöl unlöslich, auch in Alkohol von 90 Proz. löst es sich nur wenig auf. In Äther, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in absolutem Alkohol und in fetten ätherischen Ölen löst sich das offizinelle Steinöl leicht und in jedem Mengenverhältnisse. Entzündet, brennt es mit leuchtender, etwas rußender Flamme. An der Luft aufbewahrt, verdickt sich das offizinelle Petroleum langsam, unter Aufnahme von Sauerstoff.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen, jetzt wohl nur noch wenig arzneilich angewendeten Steinöles ergibt sich zunächst durch die

Farbe: gelblich bis rötlich, den eigentümlichen Erdharzgeruch, die stark blaue Fluoreszenz, das spez. Gew. 0,75 bis 0,85 und die nahezu vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen in einem offenen Schälchen im Wasserbade.

Mit einem gleichen Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, mache sich keine oder doch nur eine geringe Erwärmung des Gemisches bemerkbar. Infolge des Erdharzgehaltes nimmt die Schwefelsäure hierbei eine braune bis schwarze Farbe an, wogegen das Erdöl selbst keine Veränderung erleidet und sich daher in der Ruhe meist sehr rasch mit der ursprünglichen Farbe von der Säure abhebt.

III. Russisches Petroleum.

(Kaukasisches Erdöl, Erdöl von Baku.)

Die Ausbeutung und Verwendung des kaukasischen Erdöles als Brennmaterial geschah, wenn auch in bescheidenem Umfange, bereits im Altertume. Noch älter aber dürfte die Benutzung der in der Umgegend von Baku dem Erdboden entströmenden brennbaren Gase als Gegenstand religiöser Verehrung bei dem Kultus der Feueranbetung sein. Die geregelte Ausbeutung des Erdöles, speziell auf der Halbinsel Apscheron, datiert erst von dem Anfange des 19. Jahrh., eine kaukasische Petroleumindustrie dagegen erst von dem Jahre 1872, bezüglich 1877, den Jahren, in welchen das Monopol und die auf dem Rohöl lastenden Abgaben aufgehoben wurden. Die Gesamtproduktion an kaukasischem Rohöl ist eine schwankende; in einigen Jahren erreichte dieselbe die von Amerika, in anderen blieb sie erheblich dagegen zurück (s. S. 132).

Die ausgedehnteste Rohölgewinnung findet gegenwärtig auf der Halbinsel Apscheron, in der Umgegend von Baku, statt. Die dortige Gegend ist nicht allein durch Reichtum an Erdöl, sondern auch durch die Gewalt ausgezeichnet, mit welcher dasselbe, oft in gewaltigen Springquellen, zutage tritt. Im Gegensatze zu Nordamerika, wo sich das Vorkommen des Petroleums auf die ältesten Erdschichten, das Devon und Silur, beschränkt, findet sich das Erdöl im Kaukasus in der Tertiärformation. Aus den Gasquellen, welche sich neben den Ölquellen vorfinden, strömt ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes, im wesentlichen aus Methan bestehendes Gas. Aus den Ölquellen tritt das Rohöl teils freiwillig, teils nach vorhergegangener Bohrung in verschiedener Färbung und in verschiedener Konsistenz aus. Die Farbe schwankt zwischen Gelb und Schwarz, das spez. Gew. zwischen 0,850 und 0,885.

Nach den Untersuchungen von Markownikow besteht das kaukasische Rohöl der Halbinsel Apscheron zu wenigstens 80 Proz. aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}: Naphtenen (s. S. 159). Markownikow isolierte aus kaukasischem Erdöl:

	Siedepunkt
Hexanaphten: C^6H^{12}	80 bis 81°
Heptanaphten: C^7H^{14}	100 „ 102°
Octanaphten: C^8H^{16}	120 „ 125°
Nonanaphten: C^9H^{18}	135 „ 137°
Decanaphten: $C^{10}H^{20}$	160 „ 162°
Endecanaphten: $C^{11}H^{22}$	179 „ 181°
Dodecanaphten: $C^{12}H^{24}$	196 „ 197°
Tetradecanaphten: $C^{14}H^{28}$ . . .	240 „ 241°
Pentadecanaphten: $C^{15}H^{30}$ . . .	246 „ 248°

Außer den Naphtenen enthält das kaukasische Petroleum noch etwa 10 Proz. aromatischer Kohlenwasserstoffe (Pseudocumol, Durol, Isodurol, Cymol, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol usw.). Einen ferneren wesentlichen Bestandteil des Rohöles bilden sauerstoffhaltige Verbindungen, hauptsächlich neutralen, teilweise aber auch sauren Charakters (Erdölsäuren: Naphtencarbonsäuren). In sehr geringer Menge kommen dagegen Phenole, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylene) der Fettkörperklasse, Cycloparaffine, z. B. Methyl-Pentamethylen, Siedep. 70°, Tetrahydroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe: Naphtylene (s. dort), sowie vielleicht auch Polyterpene: $(C^{10}H^{16})^n$ im kaukasischen Rohöle vor.

Ein dem russischen Petroleum ähnliches Erdöl findet sich auch in Columbia (Süd-Amerika).

Die Verarbeitung des rohen russischen Erdöles, der Rohnaphta, auf Brennöl und Schmieröl geschieht fast ausschließlich in den Raffinerien der „Schwarzen Stadt“ (Tschorni Gorod), einer am Kaspischen Meere gelegenen Vorstadt von Baku, sowie in Zaritzyn an der Wolga. Bei zunächst vorgenommener Destillation in eisernen, kesselartigen Gefäßen resultieren 6 bis 10 Proz. leichtflüchtiger Öle (bis 150°), 30 bis 40 Proz. Brennöl I. Qualität (Kerosin, von 150 bis 270°), 5 bis 13,5 Proz. Brennöl II. Qualität (Solaröl, von 270 bis 300°), 36,5 bis 59,5 Proz. Schmieröle und Rückstände (über 300°).

Das spez. Gew. der einzelnen Fraktionen des russischen Erdöles ist beträchtlich höher als das der entsprechenden Anteile des amerikanischen Petroleums, z. B.:

Fraktion	Russisches Erdöl	Amerikan. Erdöl
140 bis 160°	Spezif. Gew. 0,782	0,755
190 „ 210°	„ „ 0,820	0,786
240 „ 260°	„ „ 0,845	0,812

Die bei der Rektifikation des Rohöles gewonnenen leichtflüchtigen Öle haben bei dem Mangel chemischer Großindustrie in dortiger Gegend nur einen geringen Wert. Durch nochmalige Rektifikation wird aus denselben noch etwas Kerosin gewonnen.

Die Reinigung des Kerosins geschieht durch successive Behandlung mit Schwefelsäure, Ätznatron und Wasser und darauf folgendes Klärenlassen in den Klär- und Kerosinbehältern. Das russische oder kaukasische Brennpetroleum bildet ein farbloses, kaum fluoreszierendes, optisch inaktives Liquidum vom spez. Gew. 0,820 bei 15°, dessen Entflammungspunkt zwischen 31 und 36° liegt. Die Leuchtkraft der russischen Kerosine ist meist eine höhere, als die der amerikanischen.

Die über 300° siedenden Anteile des kaukasischen Erdöles, die Rückstände von der Kerosindarstellung, enthalten nur sehr geringe Mengen von Paraffin. Dagegen liefern sie bei weiterer Destillation reichliche Mengen von Ölen, welche sich wegen ihrer Zähflüssigkeit (Viskosität) und Kältebeständigkeit vortrefflich als Schmieröle eignen. Zur Gewinnung von Schmieröl werden jene Rückstände in eisernen Kesseln unter Mitwirkung von überhitzten Wasserdämpfen (von etwa 300°) einer erneuten Destillation unterworfen, wobei etwa noch 40 bis 50 Proz. der angewendeten Rückstände überdestillieren. Nach C. Engler resultieren hierbei:

	Proz.	Spez. Gew.
Solaröl (Vorlauf)	10	0,870
Spindelöl	10	0,896
Maschinenöl	25	0,908 bis 0,910
Zylinderöl	3	0,915 „ 0,918

Die weitere Reinigung der Schmieröle geschieht, ähnlich wie beim Kerosin, durch Waschprozesse mit kalter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser, jedoch wird die Reinigung, je nach der Sorte des Schmieröles, unter Anwendung von besonderen, durch die Erfahrung herausgebildeten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

Große Mengen der destillierten Schmieröle kommen auch ohne chemische Reinigung als Halbfabrikate in den Handel. Ein Teil der Rückstände der Kerosindestillation wird auch ohne weitere Destillation, nur durch chemische Reinigung mit Schwefelsäure und Ätznatron, zuweilen unter Benutzung einer Filtration durch Knochenkohle, auf Schmieröl verarbeitet.

IV. Galizisches Petroleum.

Die Hauptmenge des galizischen Petroleums kommt neben Ozokerit auf der Nordseite der Karpathen vor. Die hauptsächlichsten zurzeit ausgebeuteten Quellen sind die von Boryslaw, Klenczany, Bohrka, Kryg, Zagórz, Mrasnica, Schodnica, Sloboda rungorska und andere. Der galizische Petroleumdistrikt setzt sich durch die Bukowina, Siebenbürgen, Moldau und Wallachei bis in die Nähe des Schwarzen Meeres fort.

Das galizische Rohöl bildet ein stark fluoreszierendes, eigentümlich bituminös riechendes Liquidum von gelber, rotbrauner bis grünlich-schwarzer Farbe. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,750 bis 0,930. Die Gewinnung und Verarbeitung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des amerikanischen und des kaukasischen Petroleums. Das Mengenverhältnis der Einzelbestandteile ist in den galizischen Rohölen verschiedenen Ursprungs ein sehr verschiedenes. Bei der Destillation resultieren 3 bis 10 Proz. leichtflüchtiger Öle (bis 150°), 50 bis 60 Proz. Brennöl, Kerosin (von 150 bis 300°) und 30 bis 37 Proz. schwere Öle und Rückstände (über 300°). Paraffin ist in den galizischen Rohölen in größerer oder geringerer Menge enthalten.

Nach Lachowicz enthält das galizische Petroleum von Boryslaw als Hauptbestandteil Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, von denen Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Nonane und Decane isoliert wurden, ferner beträchtliche Mengen, in einigen Fällen (Wankowa, Pagorzany) 20 und mehr Proz., von aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzol, Toluol, Isoxylol, Mesitylen) und Naphtenen: hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Hexahydrotoluol, Hexahydroisoxylol), sowie kleine Mengen terpenartiger Kohlenwasserstoffe. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe scheinen in dem galizischen Erdöle nicht enthalten zu sein.

V. Deutsches Petroleum.

Die Erdölproduktion Deutschlands ist verschwindend klein gegen die von Amerika, Rußland und Galizien. Es mögen hier erwähnt werden die Erdöle von Tegernsee in Bayern, von Pechelbronn im Elsaß und die von Ölheim und Umgebung, sowie von Wietze in Hannover.

Das Erdöl von Tegernsee bildet ein rötlich-braunes, stark fluoreszierendes, nach Erdharz riechendes Liquidum von 0,81 bis 0,85 spez. Gew. Bei der Destillation liefert es 5 bis 6 Proz. leichtflüchtiger Öle (bis 150°), 50 bis 60 Proz. Brennöle (bis 300°) und 32 bis 45 Proz. paraffinhaltiger, schwerer Öle (über 300°).

Das Erdöl von Pechelbronn ist ein gelbbraun bis schwarzbraun gefärbtes, ziemlich dickflüssiges, unangenehm riechendes Liquidum von 0,9075 spez. Gew. Dasselbe enthält nur 2 bis 4 Proz. leichtflüchtiger Öle

(bis 150°), 40 bis 50 Proz. Brennöle (bis 300°) und 46 bis 58 Proz. schwerer, paraffinhaltiger Öle (über 300°).

Das Erdöl von Ölheim bildet ein sehr dunkel gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von 0,90 spez. Gew. Leichtflüchtige Öle (bis 150°) sind nicht in demselben enthalten. An Brennöl (150 bis 300°) enthält es 25 bis 35 Proz., an schweren Ölen (über 300°) 65 bis 75 Proz.

Das Erdöl von Wietze bildet ein schwarzbraunes, teerartiges Liquidum von 0,941 spez. Gew. Dasselbe enthält große Mengen von Schmierölen.

Die deutschen Erdöle haben in der Zusammensetzung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem galizischen Erdöle. Sie setzen sich zusammen aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen, hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Naphtenen, s. S. 159) und vielleicht auch aus Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe. Das Erdöl von Wietze soll nach F. B. Ahrens erhebliche Mengen von Äthylen- und Acetylenkohlenwasserstoffen enthalten.

VI. Indisches Petroleum.

(Rangoonöl, Rangunteer.)

In Hinterindien finden sich an den Ufern des Irawaddy, in der Nähe von Rangoon, reichliche Mengen eines dickflüssigen, fast schmalzartigen, stark paraffinhaltigen Erdöles vom spez. Gew. 0,885 bis 0,890. Dasselbe enthält beträchtliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen usw.

Auch in Ober- und Unter-Birma, in Punjab, Assam, sowie in Turkestan und Beludschistan kommen erhebliche Mengen von Erdöl vor.

Die **Erdölproduktion** betrug nach F. Fischer (Jahresber.) in Tonnen (à 1000 kg):

	1903 Millionen Tonnen	1905 Millionen Tonnen
Amerika	12,558	17,000
Rußland	10,320	6,500
Holländ. Indien . . .	0,830	1,200
Galizien	0,713	0,800
Rumänien	0,384	0,568
Brit. Indien	0,325	0,465
Andere Gebiete . . .	0,250	0,350
	25,380	26,883

Mineralschmieröle.

Unter der Bezeichnung Mineralschmieröle finden die dickflüssigen, hochsiedenden Anteile des Erdöles (besonders des amerikanischen, kaukasischen und galizischen), der Braunkohlenteeröle und der Schieferöle zum Schmieren der Maschinen ausgedehnte Verwendung. Ein kleiner Teil der Schmieröle wird auch in Deutschland aus elsässischem und hannöverschem Petroleum oder aus ausländischen Rohölen oder Halbfabrikaten gewonnen. Obschon die Anforderungen, welche von seiten der Eisenbahnverwaltungen und der Industriellen an die Konsistenz, die Farbe, das spez. Gew. und den Erstarrungspunkt der Mineralschmieröle gestellt werden, sehr verschieden sind, so pflegen doch im allgemeinen die folgenden Merkmale für die Beurteilung der Brauchbarkeit maßgebend zu sein

Je nach der Verwendung scheidet man die Mineralschmieröle in Spindelöle vom spez. Gew. 0,85 bis 0,90, Maschinenöle vom spez. Gew. 0,90 bis 0,915, Zylinderöle vom spez. Gew. 0,915 bis 0,940 bei 15°.

Das Mineralschmieröl bilde ein vollkommen klares, durchscheinendes, ziemlich dickflüssiges, schwach riechendes Liquidum von 0,85 bis 0,95 spez. Gew., welches sich mit vegetabilischen Ölen, sowie mit Petroleumbenzin in jedem Mengenverhältnisse klar mischt (Seife). Im auffallenden Lichte zeige es eine grüne, im durchfallenden Lichte eine braune Farbe. Dasselbe enthalte keine festen Ausscheidungen, bilde beim Lagern keinen Bodensatz, sei bei -2^0 noch vollkommen flüssig und erstarre bei einstündigem ruhigen Stehen erst bei -10^0. Unter 150° entwickele es keine entflammbaren Dämpfe (Erhitzen in einem kleinen, zu zwei Dritteln gefüllten, offenen Kölbchen mit eingesenktem Thermometer, unter Umrühren und zeitweiligem Einsenken einer kleinen Flamme in die Öffnung des Kolbenhalses). Es siede über 250° und hinterlasse bei der Destillation nur eine sehr geringe Menge eines asphaltartigen Rückstandes.

5 ccm Öl werden über 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure geschichtet und alsdann mit einem Thermometer so lange umgerührt, bis eine weitere Temperaturerhöhung nicht mehr zu bemerken ist. Mineralöle verursachen hierbei fast gar keine Temperaturerhöhung, indessen ist letztere bei dunklen Ölen beträchtlicher als bei hellen; pflanzliche Öle bedingen starke Wärmeentwickelung. Wasserhaltige Öle sind zuvor über Chlorcalcium zu trocknen. Die beobachtete Temperaturerhöhung ist zu notieren. Beim Schütteln von 10 ccm Öl mit 10 ccm Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. in einem 2 cm weiten Reagenzglase darf bei Annahme einer Ausgangstemperatur von 15° nur eine Temperaturerhöhung von höchstens 20° eintreten: Nachweis von Teerölen. — Die russischen Schmieröle zeigen bei letzterer Prüfung nur eine geringe Erwärmung. Natronlauge von 1,40 spez. Gew. wirke weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° verseifend auf das Schmieröl ein (je 10 ccm); die Lauge scheide sich daher klar und dem Volumen nach unverändert ab. Noch empfindlicher läßt sich nach C. Schaedler der Nachweis des fetten Öles führen, wenn man etwa 5 ccm des Schmieröles mit einem Stückchen festen Ätznatrons 15 Minuten lang auf etwa 200° erhitzt. Bei Gegenwart von fettem Öle findet nach dem Abkühlen ein Gelatinieren der Masse statt.

Das Schmieröl sei möglichst säurefrei und besitze keine trocknenden Eigenschaften, d. h. in dünner Schicht auf einer Glasplatte längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, verharze es nicht, noch trockne es zu einer zähen, eiweißartigen Schicht ein.

Zum Nachweis freier Mineralsäuren schüttelt man 50 bis 100 g Schmieröl mit dem doppelten Volumen warmen Wassers, dem einige Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (s. I. anorgan. Teil, S. 640) zugesetzt sind. Die Anwesenheit von Mineralsäuren ergibt sich durch die eintretende Rotfärbung der wässerigen Schicht. Die Art (meist Schwefelsäure) und die Menge der Mineralsäure ist alsdann auf qualitativem, bezüglich quantitativem Wege (durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge) zu bestimmen.

Gesamtsäuregehalt. Bei hellfarbigen Ölen löst man 10 g davon in der dreifachen Menge mit 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) versetzten Ätherweingeistes (8 Tle. Äther, 2 Tle. absoluten Alkohols) und titriert mit frisch eingestellter alkoholischer Kalilauge (etwa $^1/_{10}$-Normal) bis zur bleibenden Rosafärbung. Der hierzu benutzte Ätherweingeist ist zuvor mit etwas Phenolphtaleïnlösung und dann mit so viel alkoholischer Kalilauge zu versetzen, bis eben eine bleibende, ganz blasse Rosafärbung eintritt. Bei dunkel gefärbten Ölen werden 50 g davon in einer Stöpselflasche mit

100 ccm, gegen Phenolphtaleïn als Indikator neutralisierten (s. oben) absoluten Alkohols kräftig geschüttelt und die Mischung mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter zeitweiligem, kräftigem Umschütteln versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Klärung eine bleibende blaßrote Färbung angenommen hat.

Helle, raffinierte Mineralschmieröle enthalten gewöhnlich nur Spuren von freien Säuren (bis 0,03 Proz., auf SO^3 berechnet), dunkle Öle in der Regel 0,15 bis 0,2 Proz. auf SO^3 berechnet. Der Säuregehalt der Schmieröle wird häufig auch in Burstynschen Graden ausgedrückt: 1^0 Burstyn = 1 ccm Normal-Kalilauge für 100 g Öl.

Eine Prüfung auf Harze ist überflüssig, sobald die Prüfung auf Säuregehalt negativ ausgefallen ist, da dieselben Säuren oder deren Anhydride an sich enthalten. Harz läßt sich anderenfalls durch Schütteln des Öles mit Alkohol von 70 Vol.-Proz. und Verdunsten des alkoholischen Auszuges nachweisen. Der Geruch des Verdunstungsrückstandes und das Verhalten desselben gegen Salpetersäure (s. Bienenwachs), sowie die Fällbarkeit jenes alkoholischen Auszuges durch alkoholische Bleiacetatlösung, dienen zur weiteren Kennzeichnung des Harzes.

Die Bestimmung der Zähflüssigkeit, Viskosität, geschieht gewöhnlich mit Hilfe des Viskosimeters von Engler, welches auf dem Prinzip beruht, daß ein gegebenes Volumen eines Öles um so längere Zeit zum Ausfließen aus einer engen Öffnung gebraucht, je zähflüssiger dasselbe ist. Bei 50^0 sei die Zähflüssigkeit des Schmieröles nicht geringer als die des rohen Rüböles.

Die Gegenwart von Harzölen in Mineralölen ergibt sich durch das höhere spez. Gew.: Harzöle 0,96 bis 0,99, schwere Mineralöle 0,85 bis 0,95, sowie besonders durch das starke Rechtsdrehungsvermögen derselben. Echte Mineralöle sind fast ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Stark gefärbte Öle sind vor letzterer Prüfung erst mit den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation (eventuell nach der Verdünnung mit Petroleumbenzin) zu entfärben.

Zum Nachweise von Harzöl in den Mineralölen läßt sich nach Valenta auch die Hüblsche Jodzahl (s. Fette) verwenden; letztere beträgt für Harzöl 43 bis 48, für Mineralöl selten mehr als 14. Zur Ausführung dieser Bestimmung wende man etwa 0,5 g des fraglichen Öles an. Auch die folgenden Reaktionen finden zum Nachweise des Harzöles Verwendung.

Werden 2 ccm Öl mit 20 ccm wasserfreien Acetons geschüttelt, so wird von den Mineralölen nur wenig (0,5 ccm) gelöst; die Harzöle, welche in Aceton leicht löslich sind, erhöhen die Löslichkeit der Mineralöle (Demsky und Morawski). Wird ferner 1 Vol. Öl bei 15^0 mit 16 Vol. chloroformhaltigen Alkohols (10 Vol. Alkohol von 0,818 spez. Gew. und 1 Vol. Chloroform) geschüttelt, so geht von Mineralölen fast gar nichts in Lösung, während harzölhaltige (auch Rizinusöl enthaltende) in reichlicher Menge aufgelöst werden (Finkner).

Schüttelt man ferner 1 bis 2 ccm Mineralöl mit etwa 1 ccm Essigsäureanhydrid, oder erwärmt man die Mischung gelinde und läßt dann erkalten, so nimmt die mit einer Pipette abgehobene Essigsäureanhydridlösung bei Gegenwart von Harzöl auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure von 1,624 spez. Gew. eine violettrote Färbung an (Storch).

5 ccm Öl werden mit 5 ccm Schwefelsäure von 1,624 spez. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und nach Trennung der Schichten werde die Farbe der Säureschicht beobachtet. Ist dieselbe gelb oder gelbbraun gefärbt, so ist ein Zusatz von Harzölen von mehr als 0,5 Proz. ausgeschlossen. Eine Rotfärbung der Säure weist bei Abwesenheit von fetten Ölen auf die Gegenwart von

Harzöl hin. Sind fette Öle zugegen, so ist noch eine zweite Probe auszuführen, da Tran und Erdnußöl ähnliche Rotfärbungen geben, auch Mineralöle, die asphaltartige Substanzen enthalten, zuweilen Braunfärbung hervorrufen. 10 ccm Öl sind alsdann mit 20 ccm Alkohol von 86 bis 90 Vol.-Proz. tüchtig zu schütteln und nach vollständiger Klärung ist ein Teil des farblosen oder gelbgefärbten Alkoholauszuges mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,624 zu versetzen. Tritt hierbei keine Rot- oder Violettfärbung ein, so lasse man einen anderen Teil jenes alkoholischen Auszuges verdunsten und schüttle den Verdunstungsrückstand mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure von 1,624 spez. Gew. Schmieröle, die an sich den Alkohol von 86 bis 90 Proz. braun oder schwarz färben, sind überhaupt als solche zu verwerfen (C. Hidde, Pharm. Centr. 1893).

In manchen Fällen ist auch das Verhalten des Harzöles gegen wasserfreies Zinnchlorid: $SnCl^4$, zum Nachweise desselben zu verwerten: ein Tropfen $SnCl^4$ erteilt 10 bis 12 Tropfen Harzöl eine prächtige Purpurfärbung.

Zur Unterscheidung von russischen und amerikanischen Schmierölen dient besonders das Verhalten bei der Destillation und bei der Abkühlung. Die russischen Schmieröle liefern selbst bei wiederholter Destillation keine Fraktion, aus der sich beim Abkühlen kristallinisches Paraffin abscheidet, während dies bei amerikanischem Schmieröle der Fall ist. Das spez. Gew. und der Entflammungspunkt der innerhalb gleicher Temperaturintervalle aufgefangenen Fraktionen liegen beim russischen Schmieröle höher als beim amerikanischen. Die guten russischen Schmieröle nehmen bei -15 bis -20^0 nur Honig- bis Schmalzkonsistenz an, wogegen die amerikanischen Öle schon bei 0 bis -5^0 butterartig, bei -10^0 talgartig erstarren.

Schieferöle.

Durch trockene Destillation von bituminösen Schiefern werden neben gasförmigen, mit stark leuchtender Flamme brennenden und infolgedessen als Leuchtgas verwendeten Produkten teerartige Massen gebildet, welche in der Zusammensetzung in der Mitte zu stehen scheinen zwischen derjenigen der Steinkohlen- und der Braunkohlendestillationsprodukte. Bei der Destillation der bituminösen Schiefer werden reichliche Mengen von Ammoniak entwickelt; auch sind die Schieferöle reich an Pyridinbasen und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen.

Der wichtigste von den bituminösen Schiefern ist die der Steinkohle nahestehende Bogheadkohle, welche sich in Südschottland und besonders in Neu-Süd-Wales findet. Bei der trockenen Destillation gibt dieselbe etwa 70 Proz. an flüchtigen, zum Teil gasförmigen (30 bis 36 Proz.), zum Teil teerartigen (30 bis 34 Proz.), zum Teil wässerigen Produkten. 100 Tle. dieses Teers liefern bei der Rektifikation 25 bis 27 Tle. leichte Öle (Bogheadnaphta), 25 bis 27 Tle. schwere Öle und 5 bis 7 Tle. Paraffin. In dem leichten Öle scheinen Olefine, wie Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, enthalten zu sein.

Die bituminösen Schiefer, welche sich im Teutoburger Walde, in der Rhön, im Westerwalde, in der Schwäbischen Alb, bei Darmstadt, bei Bruchsal, bei Voigtstedt und Meißen in Sachsen, bei Seefeld in Tirol (s. unten), bei Reith in Ober-Bayern, in Böhmen, Kärnten usw. finden, geben nur eine Teerausbeute von 5 bis 10 Proz.

Ichthyol.

Als „Ichthyol“ wird besonders das Ammoniumsalz einer Sulfosäure, welcher nach Baumann und Schotten die Formel $C^{28}H^{36}S^3O^6H^2$ oder

$C^{28}H^{36}S(SO^3H)^2$ zukommen soll (?), gegen Hautkrankheiten, sowie innerlich gegen Gelenkrheumatismus usw. angewendet.

Das zur Darstellung der Ichthyolpräparate dienende Rohmaterial wird durch trockene Destillation eines in der Nähe von Seefeld in Tirol, bei Reith in Ober-Bayern und vielleicht auch noch an anderen Orten vorkommenden, die Reste von vorweltlichen Fischen und Seetieren enthaltenden Schiefers gewonnen. Es resultiert hierbei ein durchsichtiges, braungelbes Öl von unangenehmem, an Mercaptan und Petroleum erinnerndem Geruche. Das spez. Gew. des Seefelder Öles beträgt 0,865. Dasselbe siedet zwischen 100 und 255°. Verdünnte Säuren entziehen diesem Öle kleine Mengen von Pyridin- und Chinolinbasen. Phenole sind nicht in demselben enthalten, wohl aber geringe Mengen von organischen Säuren. Die Dämpfe des Rohöles färben Schwefelsäure blauviolett, rauchende Salpetersäure rot. In Wasser ist es fast unlöslich. Es enthält nach Baumann und Schotten C: 77,6 Proz., H: 10,5 Proz., S: 10,7 Proz., N: 1,1 Proz. In Schieferölen anderer Provenienz wurde der Schwefelgehalt viel niedriger gefunden.

Zur Darstellung der Ichthyolsulfosäure wird das Rohöl mit konzentrierter Schwefelsäure im Überschuß gemischt. Unter Entwickelung von Wärme und von Schwefligsäureanhydrid bildet sich hierbei Ichthyolsulfosäure, welche durch wiederholtes Schütteln des geklärten Reaktionsproduktes mit gesättigter Kochsalzlösung, worin dieselbe unlöslich ist, abgeschieden wird. Durch Sättigen der wässerigen Lösung dieser braungefärbten Säure mit Basen entstehen die arzneilich angewendeten Sulfichthyolate. In letzteren Verbindungen scheint der Schwefel zum Teil in Gestalt der Sulfogruppe SO^3H, zum Teil in mercaptan- oder sulfidartiger Bindung enthalten zu sein.

Natriumsulfichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6Na^2 + xH^2O$ (?), *Natrium sulfoichthyolicum*, bildet eine braunschwarze, extraktartige Masse von bituminösem Geruche, welche sich in Wasser zu einer trüben, fast neutralen Flüssigkeit löst. In Alkohol und Äther ist das Präparat nur teilweise, in Alkohol-Äther dagegen vollständig löslich. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung eine braune, harzige Masse aus.

Ammoniumsulfoichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6(NH^4)^2 + xH^2O$ (?), *Ammonium sulfoichthyolicum*, welches gewöhnlich schlechtweg als Ichthyol bezeichnet und dispensiert wird, bildet eine klare, rotbraune, sirupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und Geschmack, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Natriumsalz. Aus der wässerigen Lösung (1 : 9), welche schwach sauer reagiert, scheiden Salzsäure und andere Mineralsäuren eine braune, harzartige Masse ab, welche in Wasser und in Äther löslich ist, jedoch durch Salzsäure oder durch Chlornatrium aus der wässerigen Lösung wieder ausgeschieden wird. Metall- und Alkaloidsalze rufen in der wässerigen Ichthyollösung starke Fällungen hervor.

Prüfung. Bei der Beurteilung dieses nicht scharf zu charakterisierenden Präparates ist auf obige Eigenschaften, die nahezu vollständige Flüchtigkeit, die möglichst klare Löslichkeit in Wasser und in Äther-Alkohol (1 : 1), sowie darauf zu achten, daß es beim Austrocknen im Wasserbade mehr als die Hälfte seines Gewichtes Rückstand hinterläßt. Die wässerige Lösung (1 : 20) liefere nach dem Ausfällen mit Salzsäure ein nahezu farbloses Filtrat.

Lithiumsulfoichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6Li^2 + xH^2O$ (?), *Lithium sulfoichthyolicum* und Zinksulfoichthyolat, *Zincum sulfoichthyolicum*, gleichen in dem Äußern und in dem Verhalten dem Natriumsalze.

Quecksilbersulfoichthyolat soll durch Mischen von 10 Tln. Natrium-Sulfoichthyolat, 3 Tln. Quecksilberchlorid und 100 Tln. Wasser bereitet werden.

Thiol.

Thiol wird von E. Jacobsen ein schwefelhaltiges Produkt genannt, welches als Ersatz des Ichthyols arzneilich empfohlen wird. Während Schwefel auf Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, selbst bei der Siedetemperatur derselben, ohne Einwirkung ist, wirkt derselbe auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und anderer Reihen, die im Paraffin- und Mineralöle enthalten sind, unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Es bilden sich hierbei geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Thiole, welche durch ihre Löslichkeit in Alkohol von den unveränderten, damit gemengten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und vom überschüssigen Schwefel getrennt werden können. Zur Darstellung der Thiole läßt man auf 100 Tle. Paraffinöl vom spez. Gew. 0,78, aus Braunkohlenteer gewonnen, nach und nach 10 Tle. Schwefel bei 125° einwirken, extrahiert dann die Masse mit Alkohol, verdunstet die Lösung und scheidet die Thiole durch Wasser ab. Letztere bilden gelbliche, flüssige oder feste Stoffe, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroine usw. sind. Durch Einwirkung der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure (von 1,844 spez. Gew.) gehen die Thiole in der Kälte anscheinend im wesentlichen in Sulfone über, die man durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser als harzartige Masse ausscheidet. Nach dem Auskneten mit angesäuertem Wasser wird letztere alsdann in reinem Wasser gelöst, diese Lösung durch Schütteln mit Ligroine von unverändertem Mineralöle befreit und hierauf das Thiol durch Kochsalz abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird das Thiol nochmals in wenig Wasser gelöst, diese Lösung der Dialyse unterworfen und schließlich das im Dialysator verbleibende Liquidum bei mäßiger Wärme eingetrocknet.

Das Thiol des Handels scheint aus neutral reagierenden, sulfoartigen Verbindungen zu bestehen, die in reinem Wasser löslich, in säure- oder salzhaltigem Wasser unlöslich sind. Dasselbe bildet braunschwarze, glänzende Lamellen oder ein dunkelbraunes Pulver von schwach bituminösem Geruch und etwas bitterlichem, zusammenziehendem Geschmack. In Wasser löst es sich zu einer braunroten, neutral reagierenden Flüssigkeit auf. Auch von Chloroform wird es gelöst, während Alkohol und Benzol nur wenig, Äther und Petroleumbenzin fast gar nichts davon aufnehmen. Erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und Zurücklassung einer geringen Aschenmenge. Mit Ätznatron geschmolzen, liefert es eine Masse, die auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit dieses nicht scharf zu charakterisierenden Präparates ergibt sich, außer durch vorstehende Eigenschaften, dadurch, daß es an Petroleumbenzin nur sehr wenig abgibt. Die wässerige Lösung (1 : 10) gebe nach dem Ausfällen des Thiols durch Salpetersäure ein Filtrat, welches durch Bariumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt wird.

Thiolum liquidum ist eine wässerige Lösung obigen Thiols, die 25 Proz. und mehr davon enthält.

Tumenol. Das von Neisser als Ersatz des Ichthyols empfohlene „Tumenol“ soll in folgender Weise dargestellt werden. 100 Tle. durch Destillation bituminöser Gesteine gewonnenen Mineralöles von 0,860 bis 0,890 spez. Gew., welches zuvor durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen und durch verdünnte Schwefelsäure von Pyridinbasen usw. befreit ist, werden auf 80° erwärmt und alsdann mit 20 Tln. rauchender Schwefelsäure vermischt. Nach dem Erkalten wird das unveränderte Öl von dem darunter befindlichen schwarzen sirupartigen Liquidum getrennt und letzteres in heißes,

chlornatriumhaltiges Wasser eingetragen. Die hierdurch ausgeschiedene Masse wird schließlich durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen dieser Lösung von anhaftender Schwefelsäure befreit.

Das nach dieser Vorschrift erhaltene „Tumenol" bildet eine braune, zähe, brenzlich riechende Masse, welche in Wasser löslich ist. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Sulfosäuren und sulfonartigen Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Wird das Tumenol in das Natriumsalz übergeführt, so läßt sich durch Äther eine als „Tumenolsulfon" bezeichnete Substanz extrahieren, während „tumenolsulfosaures Natrium" zurückbleibt.

Das Tumenolsulfon ist eine dunkelgelbe, in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die in Äther, Ligroine, Benzol und wässeriger Tumenolsulfosäurelösung löslich ist.

Tumenolsulfosäure, *Acidum sulfo-tumenolicum*, Tumenolpulver, aus obigem Natriumsalz durch Salzsäure und Aussalzen der Flüssigkeit mit Kochsalz dargestellt, bildet nach dem Trocknen ein braunschwarz gefärbtes, schwach bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Gelatine wird durch wässerige Tumenolsulfosäurelösung als fadenziehende Masse gefällt.

Thiolinsäure ist ein dem Ichthyol usw. nahestehendes Produkt. Zu dessen Darstellung werden 6 Tle. Leinöl mit 1 Tl. Schwefelblumen unter Umrühren so lange erhitzt, bis bei etwa 230° ein starkes Aufschäumen der Masse stattfindet. 1 Tl. dieses *Oleum Lini sulfuratum* wird alsdann mit 2 Tln. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. auf 80 bis 100° so lange erwärmt, bis die SO^2-Entwickelung aufhört und die Masse gleichmäßig geworden ist. Das so erhaltene Produkt wird durch Eingießen in Wasser, Durchkneten der ausgeschiedenen Masse mit Wasser und Auswaschen von Schwefelsäure befreit und schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet. Die Thiolinsäure bildet eine schwarze, in Wasser unlösliche Masse, welche jedoch von ätzenden und kohlensauren Alkalien, infolge Bildung von thiolinsauren Salzen, wasserlöslich gemacht wird. Die Thiolinsäure soll etwa 14 Proz. Schwefel enthalten.

Die als Petrosulfol, Ichthyopon, Ichthyodin, Bituminol, Isarol, Pisciol, Litol, Ichthammon, Anytol, Anytin, Thigenol bezeichneten, als Ersatz des Ichthyols empfohlenen Präparate, stehen letzterem in der Beschaffenheit mehr oder minder nahe.

2. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, C^nH^{2n}.

(Alkylene, Alkene oder Olefine.)

Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, unterscheiden sich von den entsprechenden Verbindungen der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff und infolgedessen auch durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung (vgl. S. 96), welche zwei der vorhandenen Kohlenstoffatome miteinander vereinigt, z. B.:

CH^3	CH^2	CH^3	CH^3
|	||	|	|
CH^3	CH^2	CH^2	CH
		|	||
		CH^3	CH^2
Äthan	Äthylen	Propan	Propylen
C^2H^6	C^2H^4	C^3H^8	C^3H^6

Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, welche bei sämtlichen Gliedern prozentisch die gleiche ist: C: 85,63; H: 14,37, entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n}, worin n durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sein kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atomen Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die kohlenstoffreicheren Glieder (von C^5H^{10} bis $C^{16}H^{32}$) bilden Flüssigkeiten, und die kohlenstoffreichsten Vertreter dieser Kohlenwasserstoffreihe feste, kristallinische Stoffe, die beim Erhitzen schmelzen und bei höherer Temperatur zum Teil unzersetzt flüchtig sind.

Besonders charakteristisch für die Alkylene ist das Additionsvermögen derselben, welches namentlich in dem Verhalten gegen Halogene hervortritt, von denen Chlor und Brom sehr leicht addierend reagieren, während das Jod im gleichen Sinne etwas träger darauf einwirkt. Kommt Chlor oder Brom mit einem Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine direkte Addition von zwei Halogenatomen und hierdurch eine Aufhebung der ursprünglich vorhandenen doppelten Bindung statt. Bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe findet dagegen unter analogen Verhältnissen eine Substitution statt, unter Entwickelung von Halogenwasserstoff, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + 2\,Cl = \begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Äthylen — Äthylenchlorid

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,Cl = HCl + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Äthan — Monochloräthan

Die durch Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe unter Aufhebung der doppelten Bindung gebildeten Halogenadditionsprodukte sind zum Teil identisch, zum Teil nur isomer mit den entsprechenden Disubstitutionsprodukten der Sumpfgaskohlenwasserstoffe. So ist z. B. das durch Addition von Äthylen und Chlor entstehende Äthylenchlorid isomer mit dem durch Substitution von Äthan entstehenden Dichloräthan oder Äthylidenchlorid:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$$

Äthylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ — Äthylidenchlorid $C^2H^4Cl^2$

Da die Halogenadditionsprodukte der Alkylene nicht mit Wasser mischbar sind, sich letzterem gegenüber also wie ein Öl verhalten, so wurde das Äthylen, C^2H^4, als „ölbildendes Gas“ bezeichnet und im Anschluß hieran die ganze Gruppe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} diejenige der Olefine genannt.

Wasserstoff führt im *statu nascendi* die Olefine nur langsam und unvollständig in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe über. Rascher

und vollständiger erfolgt die Addition von zwei Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von etwas Platinmohr oder beim Leiten des Gemisches aus Wasserstoff und Olefindampf über eine 1 m lange, auf 150 bis 180° erhitzte Schicht von fein verteiltem Nickel (A. Mailhe).

Ähnlich wie die Halogene, vermögen auch die Halogenwasserstoffe (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff), Chlorjod, die Schwefelsäure (namentlich bei gelinder Wärme), das Stickstoffdioxyd (vgl. Äthylen und Amylen), das Salpetrigsäureanhydrid, das Nitrosylchlorid, das Ozon und die unterchlorige Säure mit den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe, unter Aufhebung der doppelten Bindung, Additionsprodukte zu bilden.

Die durch Vereinigung der Alkylene mit Halogenwasserstoff entstehenden Additionsprodukte sind identisch mit den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, so ist z. B. der nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \\ \text{Äthylen} \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \\ \text{Äthylenchlorwasserstoff} \end{matrix}.$$

entstehende Äthylenchlorwasserstoff identisch mit dem durch Substitution des Äthans: C^2H^6, gebildeten Monochloräthan.

Bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die kohlenstoffreicheren Olefine, wobei namentlich Jod- und Bromwasserstoff in gesättigter wässeriger Lösung leicht reagieren, erfolgt die Addition stets in der Weise, daß das Halogenatom an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, mit welchem die geringste Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist, z. B.:

$$\underset{\text{Propylen}}{CH^2 = CH—CH^3} + HJ = \underset{\text{Isopropyljodid}}{CH^3—CHJ—CH^3}$$

Die Additionsprodukte der Alkylene mit Schwefelsäure, welche sich besonders in der Wärme leicht bilden, sind identisch mit den entsprechenden Alkylschwefelsäuren oder Ätherschwefelsäuren (s. dort), z. B. die nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \\ \text{Äthylen} \end{matrix} + H^2SO^4 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.HSO^4 \\ \text{Äthylenschwefelsäure} \end{matrix}$$

gebildete Äthylenschwefelsäure ist identisch mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylalkohol entstehenden Äthyl- oder Ätherschwefelsäure.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die kohlenstoffreicheren Olefine findet die Addition des Schwefelsäurerestes HSO^4, ähnlich dem Halogen des Halogenwasserstoffs (s. oben), stets an dem Kohlenstoffatom statt, mit welchem die geringste Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist, z. B.:

$$\underset{\text{Isoamylen}}{(CH^3)^2C = CH—CH^3} + H^2SO^4 = \underset{\text{Isoamylschwefelsäure}}{(CH^3)^2C(HSO^4)—CH^2—CH^3}$$

Die durch Addition der Alkylene mit unterchloriger Säure entstehenden Produkte bezeichnet man als Halogenhydrate oder Chlorhydrine der Alkylene, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + HClO = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Äthylen — Äthylenchlorhydrin

Im Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe zeichnen sich nach vorstehenden Angaben die Glieder der Äthylenreihe durch eine große Reaktionsfähigkeit aus, indem letztere, unter Aufhebung der doppelten Bindung, leicht Additionsprodukte liefern, während erstere unter den gleichen Bedingungen, entweder gar nicht, wie durch Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure, unterchlorige Säure usw., verändert werden, oder nur durch Substitution, wie durch die Halogene, eine Umwandlung erleiden.

Im Momente der Bildung, zum Teil auch bei der Aufbewahrung, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe große Neigung zu polymerisieren, d. h. die Molekulargröße durch Vervielfachung zu ändern. So geht z. B. das Äthylen: C^2H^4, leicht über in ein Diäthylen: $(C^2H^4)^2$, und weiter auch in Polyäthylene: $(C^2H^4)^n$ — Ätherin, Ätherol, s. dort —, das Amylen: C^5H^{10}, in ein Diamylen: $(C^5H^{10})^2$, und in ein Triamylen: $(C^5H^{10})^3$.

Durch Kaliumpermanganat und durch Chromsäure werden die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, zum Unterschiede von denen der Sumpfgasreihe, leicht zu Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte oxydiert. Hierbei wird der Kohlenstoffkern stets an der Stelle der doppelten Bindung zerrissen. Bei der Behandlung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in neutraler Lösung liefern die Olefine zunächst zweiatomige Alkohole (s. dort). Ähnlich wirkt Wasserstoffsuperoxyd. Konzentrierte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung.

Vorkommen und Bildung der Alkylene.

Ob die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe sich fertig gebildet in dem italienischen, galizischen, kleinasiatischen, persischen und indischen Erdöle, sowie in dem Ozokerit oder Erdwachse in erheblicher Menge finden, wie man früher annahm, ist sehr zweifelhaft (vgl. dort): das gleiche gilt von dem Vorkommen der Olefine in der Bogheadkohle und in der Cannelkohle. Sicher nachgewiesen sind Äthylenkohlenwasserstoffe nur in dem Erdöl von Canada und von Wietze (Hannover).

Im Pflanzenreiche scheinen kohlenstoffreichere Alkylene in geringer Menge häufiger vorzukommen, wenigstens sind in dem Samen von *Heracleum giganteum*, *Heracleum sphondylium*, *Pastinaca sativa* feste, bei 60 bis 71° schmelzende Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n} aufgefunden worden (Gutzeit). Ähnliche Kohlenwasserstoffe (Schmelzpunkt 63 bis 65°) fanden König und Kiesow im Wiesenheu, Naudin in den Blüten von *Anthemis nobilis*: Anthemen, Schmelzpunkt 63 bis 64°.

Olefine, namentlich die Anfangsglieder dieser Reihe, finden sich ferner in den Produkten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher

organischer Verbindungen, z. B. des Holzes, der Steinkohle (daher das Vorkommen im Leuchtgase), der bituminösen Schiefer, des Paraffins, der schweren Erd- und Mineralöle (beim Crackingprozeß, s. S. 125), der Fette und der Harze. In geringerer Menge treten dieselben auch auf bei der Destillation der Salze vieler Fettsäuren usw.

1. Behufs künstlicher Darstellung der Olefine erhitzt man die einatomigen Alkohole der Fettkörpergruppe mit wasserentziehenden Agenzien, wie konzentrierter Schwefelsäure (s. Äthylen), Chlorzink usw. (s. Amylen), z. B.:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} = H^2O + \underset{\text{Äthylen}}{C^2H^4}$$

Besonders leicht zerfallen unter obigen Bedingungen die sekundären und die tertiären einatomigen Alkohole. Die kohlenstoffreichen einatomigen Alkohole, welche an und für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zerfallen schon bei direkter trockener Destillation ohne jedweden Zusatz eines wasserentziehenden Agens in Wasser und Alkylen.

Auch beim Leiten der Alkoholdämpfe durch erhitzte Röhren, die mit Graphit, Aluminiumoxyd, Bimsstein, Quarzsand usw. gefüllt sind, werden direkt Olefine gebildet.

2. Auch aus den Halogenverbindungen einwertiger Alkoholradikale lassen sich Alkylene durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, wenn auch nicht ohne Nebenreaktion (Lieben), bereiten, z. B.:

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + KOH = KJ + H^2O + \underset{\text{Äthylen}}{C^2H^4}$$

3. Alkylene entstehen ferner bei der Elektrolyse der Alkalisalze zweibasischer Säuren (Kekulé), z. B.:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^2H^4(CO.OH)^2} = 2\,CO^2 + 2\,H + \underset{\text{Äthylen}}{C^2H^4}$$

Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe: C^nH^{2n}.

(Olefine oder Alkylene).

		Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad			Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad
C^2H^4	Äthylen	— 169	— 103	C^9H^{18}	N. Nonylen	—	150
C^3H^6	Propylen	—	— 48	$C^{10}H^{20}$	N. Decylen	—	172
	Butylene *α*	—	— 5	$C^{11}H^{22}$	N. Undecylen	—	195
C^4H^8	Butylene *β*	—	+ 1	$C^{12}H^{24}$	N. Dodecylen	— 31,5	—
	Butylene *γ*	—	— 6	$C^{13}H^{26}$	N. Tridecylen	Flüssig	
	N.[1]) Amylen	—	+ 39	$C^{14}H^{28}$	N. Tetradecylen	— 12	—
C^5H^{10}	Trimethyl-äthylen	—	36,8	$C^{16}H^{32}$	Ceten	+ 4	—
				—	—	—	—
C^6H^{12}	N. Hexylen	—	69	$C^{26}H^{52}$	Ceroten	+ 58	—
C^7H^{14}	N. Heptylen	—	95	—	—	—	—
C^8H^{16}	N. Octylen	—	123	$C^{30}H^{60}$	Melen	+ 62	—

[1]) N. = Normal-.

Das Anfangsglied der Reihe der Alkylene, das Methylen: CH^2, ist nicht bekannt und, wie es scheint, überhaupt auch nicht existenzfähig.

Äthylen: C^2H^4, oder $CH^2=CH^2$.

Molekulargewicht: 28 (*28,03 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 85,63, H: 14,37.)

(Syn.: Ölbildendes Gas, Elayl, Äthen, schweres Kohlenwasserstoffgas.)

Geschichtliches. Das Äthylen ist i. J. 1795 durch die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt und zuerst näher untersucht worden.

Da am Anfange des 19. Jahrh. nur zwei Kohlenwasserstoffe bekannt waren, das Sumpfgas und das Äthylen, so bezeichnete man ersteres wegen seines niedrigen spez. Gew. als leichtes Kohlenwasserstoffgas, letzteres dagegen als schweres Kohlenwasserstoffgas.

Das Äthylen ist ein wichtiger Bestandteil aller Leuchtgase. Es entsteht neben zahlreichen anderen Verbindungen bei der trockenen Destillation der ameisensauren, essigsauren und buttersauren Salze, der Fette, der Harze, des Holzes, der Steinkohlen und vieler anderer kohlenstoffreicher Verbindungen.

Bildung. Äthylen entsteht beim Erhitzen von Methylenjodid: CH^2J^2, mit Kupfer auf 100° (Butlerow); bei der Einwirkung von Natrium auf Äthylenchlorid: $CH^2Cl—CH^2Cl$, und auf Äthylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$ (Tollens); durch Reduktion von Acetylenkupfer: C^2Cu^2, mit Zinkstaub und Ammoniak (Berthelot); durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von bernsteinsaurem Kalium (s. S. 142), beim Leiten von Äthylalkoholdampf durch ein mit Graphittiegelstückchen oder mit Bimsstein gefülltes, auf 400° erhitztes Rohr (Ipatiew) usw.

Darstellung. Behufs Darstellung von Äthylen bringt man nach Erlenmeyer und Bunte in einen auf einem Sandbade stehenden Kolben *a* (Fig. 21) von 2 bis 3 Liter Inhalt[1]) ein Gemisch aus 25 g Äthylalkohol und 150 g englischer Schwefelsäure und setzt diesen durch ein Gasleitungsrohr in Verbindung mit zwei Woulffschen Flaschen, welche beide zu zwei Dritteln mit Natronlauge angefüllt sind, um das neben dem Äthylen gebildete Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid, sowie die Alkohol- und Ätherdämpfe zurückzuhalten. Die Alkohol- und Ätherdämpfe werden vollständiger noch beseitigt, wenn man vor den beiden mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen *c* und *d* noch zwei andere Woulffsche Flaschen einschaltet, von denen die erste leer, die zweite zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllt ist.

Man erhitzt alsdann den Kolben bis zur ruhigen Gasentwickelung und läßt hierauf aus einem Scheidetrichter *b*, welcher in den Stopfen des Entwickelungskolbens *a* eingepaßt ist, ein erkaltetes Gemisch gleicher Gewichtsteile Alkohol und englischer Schwefelsäure derartig nachtropfen, daß die Gasentwickelung nicht unterbrochen wird, sondern ruhig weiterschreitet.

Das aus der letzten Woulffschen Flasche austretende Äthylengas

[1]) Um ein Übersteigen des stark schäumenden Inhaltes zu verhüten.

wird entweder in einem Gasometer aufgefangen oder, falls es zur Darstellung von Äthylenchlorid dienen soll, direkt zu dem Chlor geleitet (s. dort).

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylalkohol wird zunächst Äthylschwefelsäure gebildet, welche alsdann beim stärkeren Erhitzen in Äthylen und Schwefelsäure zerfällt:

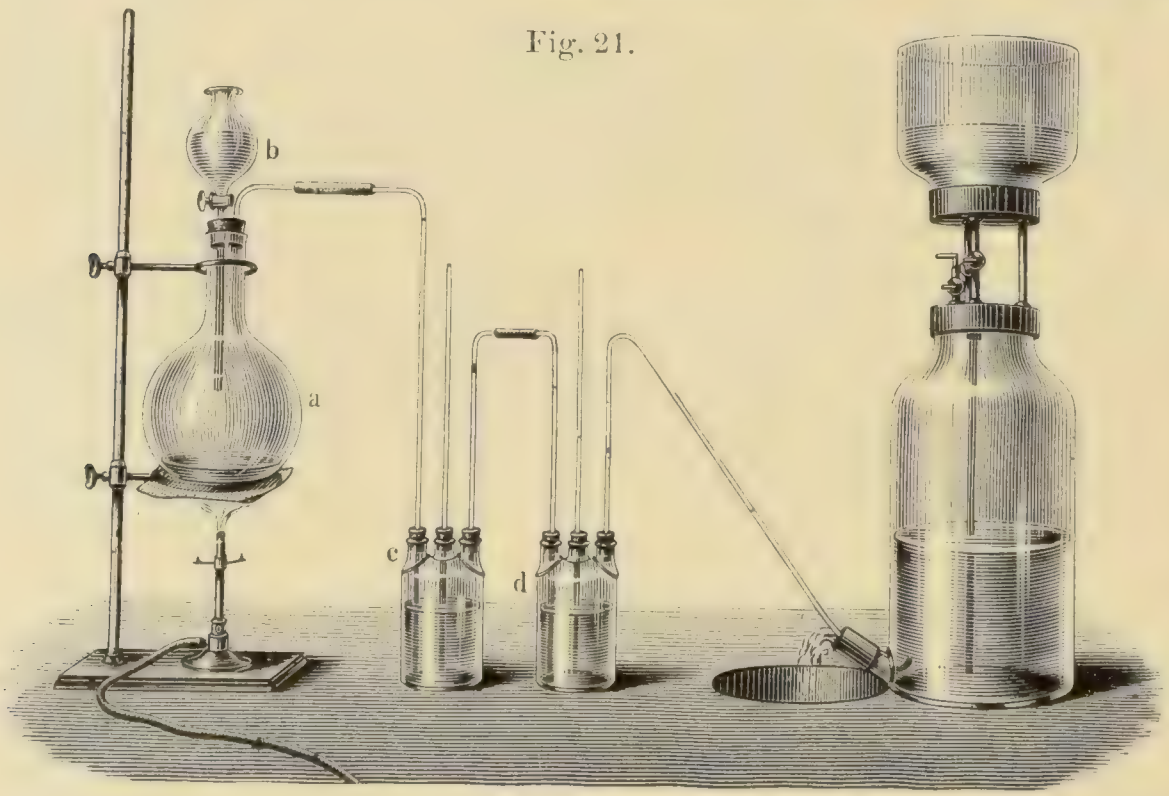
a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = H^2O + C^2H^5.HSO^4$
Äthylalkohol — Äthylschwefelsäure

b) $C^2H^5.HSO^4 = H^2SO^4 + C^2H^4$
Äthylschwefelsäure — Äthylen.

Es wird somit bei obigem Prozesse die Schwefelsäure regeneriert, so daß letztere auf neue Quantitäten des zufließenden Alkohols abermals einwirken kann; die Äthylenentwickelung wird hierdurch bis zu einer gewissen Grenze zu einer kontinuierlichen.

Eigenschaften. Das Äthylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, welches an der Luft mit hellleuchtender Flamme verbrennt. Ein Gemisch aus 1 Volum Äthylen und 3 Volum Sauerstoff

Fig. 21.



verbrennt unter heftiger Explosion. Auch beim Zusammenbringen des Äthylens mit stark ozonisiertem Sauerstoff findet heftige Explosion statt. Das spez. Gew. des Äthylens beträgt 0,9784 (Luft = 1). Bei 0° und einem Druck von 42,5 Atmosphären verwandelt sich das Äthylen in eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei — 102 bis — 103° siedet und beim Verdunsten im Vakuum eine Kälte von — 136° erzeugt: Anwendung zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen. — Bei — 181,4° verwandelt sich das Äthylen in eine feste kristallinische Masse, die bei — 169° schmilzt (Olszewski).

Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als ein Sechstel, Alkohol etwas mehr als das $3^1/_2$fache seines Volums. Auch von Äther wird das Gas in reichlicher Menge absorbiert.

Beim Durchleiten des Äthylens durch ein glühendes Rohr wird es in Methan und Kohlenstoff gespalten, nebenbei entstehen jedoch auch kleine Mengen von Acetylen und von Wasserstoff. Durch anhaltende Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Äthylen, unter Verdoppelung seines Volums, in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Äthylen bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 150 bis 180° (s. S. 140), sowie bei Gegenwart von Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Äthan: C^2H^6. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt sich das Äthylen direkt zu Äthylenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Äthylenbromid: $C^2H^4Br^2$, Äthylenjodid: $C^2H^4J^2$. Mit Brom- und Jodwasserstoff verbindet sich das Äthylen allmählich zu Bromäthyl: C^2H^5Br, und Jodäthyl: C^2H^5J.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Äthylen von konzentrierter Schwefelsäure nur langsam absorbiert, schneller dagegen bei 100° unter Bildung von Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$. Wird letztere Verbindung mit Wasser destilliert, so findet eine Regeneration des Äthylalkohols statt. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure führen das Äthylen in Carbylsulfat oder Äthionsäureanhydrid: $C^2H^4S^2O^6$, über.

Wässerige unterchlorige und unterbromige Säure führen das Äthylen in Äthylenchlorhydrin: $CH^2Cl—CH^2.OH$ (Siedep. 130 bis 131°), und Äthylenbromhydrin: $CH^2Br—CH^2.OH$ (Siedep. 147°), über. Mit Stickstoffdioxyd vereinigt sich das Äthylen direkt zu festem Äthylennitrit: $C^2H^4(NO^2)^2$ oder $[CH^2.NO^3—CH.N.OH]$ (Schmelzp. 37,5°).

Leitet man das Äthylen in eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure, so wird es absorbiert unter Bildung von Äthylenplatinchlorür: $C^2H^4.PtCl^2$. Letzteres liefert mit den Chloriden der Alkalimetalle kristallisierbare Doppelsalze, z. B.: $C^2H^4.PtCl^2 + KCl + H^2O$.

Ein abgekühltes Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure oder rauchende Salpetersäure absorbieren Äthylen unter Bildung von öligem, nicht flüchtigem Äthylennitrat: $C^2H^4(N^2O^5)$, und von Oxalsäure. Durch kalte verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird in neutraler Lösung das Äthylen zunächst in Äthylenglykol: $C^2H^4(OH)^2$, verwandelt, welches dann weiter zu Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure oxydiert wird.

Bei der Darstellung des Äthylens bilden sich stets neben der gasförmigen Verbindung C^2H^4 polymere Produkte, welche teils flüssig — Ätherol —, teils fest — Ätherin — sind (vgl. Darstellung des Äthyläthers).

Das Propylen: C^3H^6, und das Butylen: C^4H^8, welche beide bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, finden sich ebenso wie das Äthylen in dem Leuchtgase und in den Produkten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen. Zu ihrer Darstellung wird Propyljodid, bzw. Butyljodid mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Von dem Butylen: C^4H^8, sind drei Isomere bekannt: α: $CH^3—CH^2—CH=CH^2$, β: $CH^3—CH=CH—CH^3$, und γ: $(CH^3)^2—C=CH^2$.

Amylen: C^5H^{10}.

Molekulargewicht: 70 (*70,08 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 85,63, H: 14,37.)

Syn.: *Amylenum*, Pentylen, Valeren, Isoamylen, Metamylen, Paraamylen.

Von den fünf der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen der Formel C^5H^{10} haben das Isoamylen auf Vorschlag von Snov (1856) und

in jüngster Zeit das sogenannte Pental (Trimethyläthylen) eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Anästheticum gefunden.

a) Das **Isoamylen,** schlechtweg Amylen genannt, entsteht bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien, wie Chlorzink oder konzentrierter Schwefelsäure, auf Gärungsamylalkohol:

$$C^5H^{12}O = H^2O + C^5H^{10}$$
Amylalkohol Amylen.

Darstellung. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile sorgfältig gereinigten und entwässerten Gärungsamylalkohols vom Siedep. 130° und geschmolzenen und wieder zerkleinerten Chlorzinks werde in einer geräumigen Retorte, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, einige Tage sich selbst überlassen und alsdann im Sandbade der Destillation unterworfen. Das unter sorgfältiger Abkühlung gesammelte Destillat werde hierauf, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, im Wasserbade aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer rektifiziert (vgl. Chloroform), und es werden hierbei nur die zwischen 30 und 40° übergehenden Anteile aufgefangen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben dargestellte Isoamylen bildet eine farblose, leicht bewegliche, eigentümlich ätherartig riechende, süßlich schmeckende, neutral reagierende Flüssigkeit, welche mit leuchtender Flamme brennt. Dasselbe siedet zwischen 30 und 40° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,660 bis 0,670. In Wasser ist das Isoamylen fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther.

Da der Gärungsamylalkohol im wesentlichen aus Isopropyläthylalkohol: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2.OH$, besteht, so sollte man erwarten, daß das daraus gebildete Amylen im wesentlichen Isopropyläthylen: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH=CH^2$ (Siedep. 21,2°), enthalten müsse. Letzteres ist jedoch nicht der Fall, da dieser Kohlenwasserstoff bei seiner Bildung zum Teil eine Polymerisation, zum Teil eine Umlagerung zu Trimethyläthylen: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH—CH^3$ (Siedep. 36,8°), erfährt. Letzterer Kohlenwasserstoff bildet daher den Hauptbestandteil des frisch bereiteten Fuselölamylens.

Außer dem Trimethyläthylen scheint das Isoamylen auch noch wechselnde Mengen von Isopropyläthylen (s. oben) und von Methyläthyläthylen: $\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}>C=CH^2$ (Siedep. 31 bis 32°), zu enthalten.

Schon beim Aufbewahren, ebenso beim Schütteln mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, polymerisiert ein Teil der in dem Isoamylen enthaltenen Amylene, und geht in Diisoamylen: $(C^5H^{10})^2$ (Siedep. 156°), und Triisoamylen: $(C^5H^{10})^3$ (Siedep. 246°), über. Gegen Agenzien verhält sich das Amylen ähnlich wie das Äthylen.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Amylens als Anästheticum ergibt sich durch das spez. Gew., den Siedep. (nicht über 40°), die Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion (Schütteln mit Wasser).

b) **Trimethyläthylen:** $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH—CH^3$, Pental, wird aus reinem tertiären Amylalkohol (Amylenhydrat) dargestellt. Zu diesem Zwecke bringt man in ein mit guter Kühlvorrichtung versehenes Destilliergefäß 3 Tle. kristallisierte Oxalsäure, erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 90° und läßt alsdann durch einen Scheidetrichter einen dünnen, regelmäßigen Strahl von reinem tertiären Amylalkohol zufließen. Letzterer spaltet sich hierbei sofort in Wasser und Trimethyläthylen:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C.OH\!-\!CH^2\!-\!CH^3 = H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\!=\!CH\!-\!CH^3,$$

welches in dem Maße, wie der Amylalkohol nachfließt, überdestilliert und den größten Teil des Wassers mit sich führt. Obschon dieser Spaltungsprozeß sich sehr lange realisieren läßt, ist es doch zweckmäßig, die Oxalsäure zu erneuern, nachdem 25 bis 30 Tle. tertiären Amylalkohols gespalten sind. An Stelle der kristallisierten Oxalsäure kann auch wasserfreie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Phosphorsäure von 60 bis 80 Proz. H^3PO^4 verwendet werden. Das auf obige Weise erhaltene Trimethyläthylen wird von dem mitübergegangenen Wasser getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und rektifiziert.

Eigenschaften. Das Trimethyläthylen bildet eine farblose, leicht bewegliche, mit leuchtender Flamme brennbare Flüssigkeit von eigenartigem, etwas an Senföl erinnerndem Geruche. Es siedet bei 36,8° und besitzt ein spez. Gew. von 0,667 bei 15°. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Durch wenig konzentrierte Schwefelsäure wird es in höher siedende Polymerisationsprodukte verwandelt. Beim Schütteln mit einem Gemische aus 2 Vol. H^2SO^4 und 1 Vol. H^2O wird es zu Amylschwefelsäure gelöst (s. Tert. Amylalkohol). Durch Stickstoffdioxyd wird das sorgfältig abgekühlte, zuvor in der doppelten Menge Eisessig gelöste Trimethyläthylen in Amylennitrit: $C^5H^{10}(NO^2)^2$ oder $(CH^3)^2\!-\!C(NO^3)\!-\!C(N.OH)\!-\!CH^3$, verwandelt, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Essigäther farblose, würfelförmige, bei 96 bis 97° schmelzende Kristalle bildet, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Die gleiche Verbindung resultiert, wenn man 11 ccm Trimethyläthylen mit 10 ccm Eisessig, 15 ccm Amylnitrit und 7,5 ccm Salpetersäure von 1,385 spez. Gew. unter Abkühlung vermischt (Wallach).

Prüfung. Die Reinheit des Pentals ergibt sich durch den Siedep., das spez. Gew., die Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Isomeren der kohlenstoffreicheren Alkylene sind bis jetzt nur wenige bekannt (s. S. 142).

Das Ceten: $C^{16}H^{32}$, welches sich bei der Destillation des Cetylalkohols und des Walrats bildet, siedet bei 275°; das Ceroten: $C^{26}H^{52}$, welches bei der Destillation des chinesischen Wachses entsteht, ist eine kristallinische, bei 57 bis 58° schmelzende Substanz, ebenso das bei der Destillation des Bienenwachses auftretende Melen: $C^{30}H^{60}$, welches bei 67° schmilzt.

Über die Beziehungen der Olefine zu den Cycloparaffinen und zu den Naphtenen s. S. 158.

Leuchtgas.

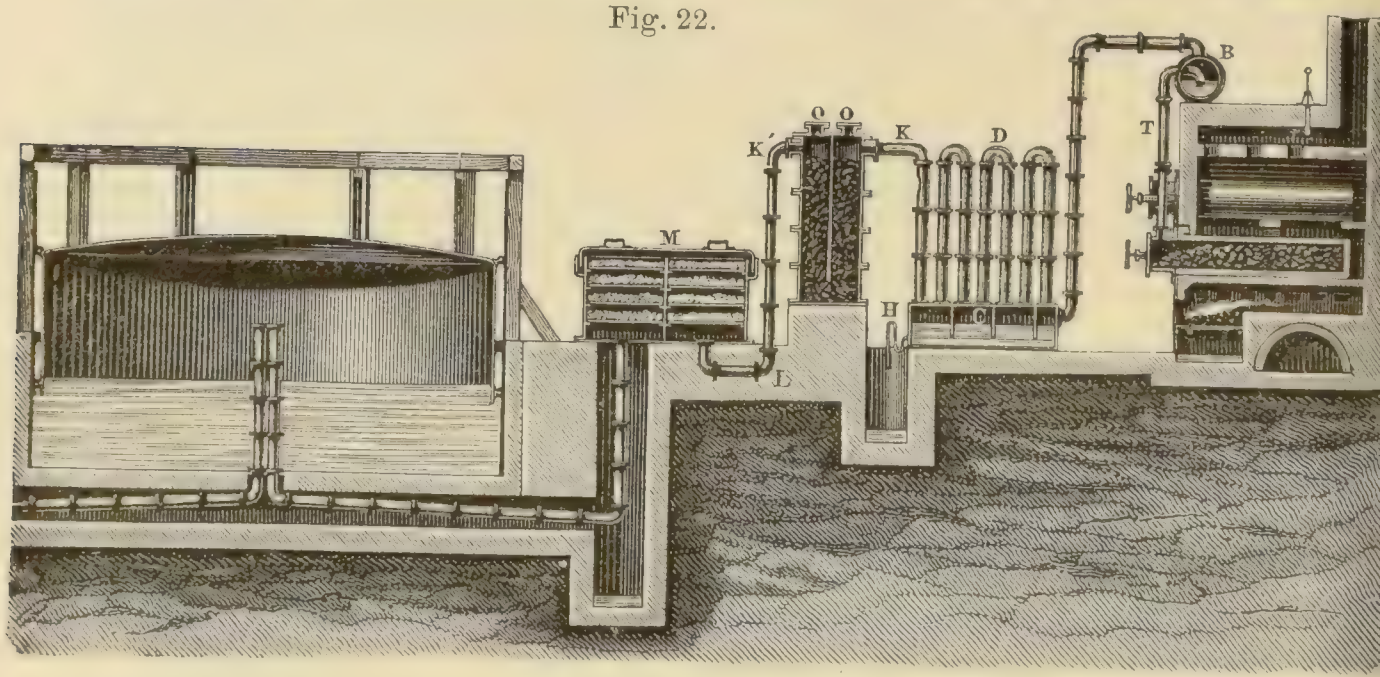
Unter Leuchtgas versteht man mit leuchtender Flamme brennbare Gasgemenge, welche bei der trockenen Destillation der Steinkohle, seltener des Holzes, der Harze, der Fette, der Petroleum- und Solarölrückstände erhalten werden. Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist je nach der Natur des zur Bereitung verwendeten Materiales und je nach der Art und Weise der Darstellung qualitativ und quantitativ eine verschiedene. Seine Leuchtkraft verdankt das Leuchtgas zum Teil der Anwesenheit mehrerer mit hellleuchtender Flamme brennender

Gase, wie dem Äthylen, Propylen, Butylen usw., zum Teil der Beimengung dampfförmiger, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Styrol, Naphtalin usw., welche ebenfalls bei der Verbrennung stark leuchten.

Steinkohlengas.

Geschichtliches. Die Beobachtung, daß beim Erhitzen von Steinkohlen in geschlossenen Gefäßen brennbare Gase gebildet werden, ist schon von Clayton (1664) und Shirley (1667), später von Hales (1726), von Watson, Bischof von Landlaff (1767) und von Lord Dundonald (1796) gemacht worden. Die praktische Verwertung dieser Beobachtung ist jedoch erst das Verdienst von William Murdoch, welcher i. J. 1792 sein Haus in Redruth in Cornwall mit Steinkohlengas beleuchtete. I. J. 1803 wurde alsdann die Maschinenfabrik in Soho bei Birmingham und 1805 eine

Fig. 22.



Spinnerei in Manchester durch Steinkohlengas erleuchtet. Nachdem i. J. 1813 zum Teil die Straßen Londons und i. J. 1815 zum Teil auch die von Paris durch Gas beleuchtet worden waren, fand die Anwendung des Leuchtgases auch in anderen Städten allmählich Eingang. So erhielten Berlin und Hannover i. J. 1826, Dresden und Frankfurt a. M. i. J. 1828 die erste Gasbeleuchtung.

Darstellung. Die Darstellung des rohen Leuchtgases geschieht durch trockene Destillation der Steinkohle in zylindrischen 3 m langen Retorten von feuerfestem Ton (Chamottemasse), welche in drei Etagen übereinander in einem durch Generatorgas (s. I. anorg. Teil, S. 477), seltener durch Koksfeuerung, zur beginnenden Weißglut erhitzten Ofen liegen (Fig. 22 [1]). Außer gasförmigen Produkten — Rohleuchtgas — erhält man hierbei ein wässeriges Destillat, welches Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium usw. in Lösung enthält — Gaswasser oder Ammoniakwasser —, und ferner eine dicke, schwarze, teerartige, unangenehm riechende Flüssigkeit, den Steinkohlenteer. Als Rückstand verbleibt in den Retorten eine poröse, durch anorganische Bestandteile stark verunreinigte Kohle, der sogenannte Koks oder Koke.

[1]) Fig. 22 zeigt zur Orientierung die ältere Einrichtung einer Leuchtgasfabrik.

In kleineren Gasfabriken erfolgt die Beschickung der glühenden Retorten mit Kohlen mittels langer Schaufeln, die Entfernung des Koks durch Kratzeisen. In größeren Anlagen geschieht die Beschickung und Entleerung der Retorten selbsttätig auf mechanischem Wege. Seit etwa zehn Jahren sind in den größeren Gasfabriken die horizontal liegenden Retorten durch schräg, unter einem Winkel von 32^0 liegende Retorten ersetzt. Letztere sind leichter mit Kohle zu beschicken und einfacher zu entleeren. Die Kohlen werden am oberen Ende der schräg liegenden Retorten eingeschüttet, das Rohleuchtgas entweicht am unteren Ende. Der gebildete Koks rutscht, nach Öffnung des unteren Retortenverschlusses, selbsttätig aus der Retorte heraus. Zur Trennung und weiteren Reinigung leitet man die aus den Gasretorten entweichenden flüchtigen Destillationsprodukte durch aufsteigende Röhren in die sogenannte Vorlage (*B*), einen über den Öfen befindlichen Kanal, in welchem sich die schwerer flüchtigen Teeranteile zu einer Flüssigkeitsschicht verdichten, durch welche die heißen Gase hindurchstreichen müssen. Da eine jede Retorte mit dieser Vorlage (Hydraulik) in Verbindung steht, so sind gleichzeitig hierdurch die einzelnen Retorten voneinander abgesperrt.

Aus der Vorlage fließt der verdichtete Teer, dessen Oberfläche auf konstantem Niveau erhalten wird, durch besondere Röhren in die Teerzisterne, während die denselben durchdringenden gasförmigen Produkte zur Abkühlung durch ein System von eisernen, mit Wasser gekühlten Zylindern oder auf- und absteigenden Röhren (*D*) nach den Reinigungsapparaten übergeführt werden. In den Kühlvorrichtungen findet die Kondensation des Ammoniakwassers, sowie weiterer Teeranteile statt, welche sich am Boden (*C*) ansammeln, um dann in die Zisterne *H* abzufließen. Um das in den Retorten gebildete Rohleuchtgas schnell aus denselben zu entfernen — bei längerem Verweilen tritt infolge der Zersetzung des Äthylens in Kohle und Methan eine Verminderung der Leuchtkraft ein — befindet sich gewöhnlich hinter den Scrubbers (s. unten) eine Saugvorrichtung (Exhaustor), welche das Leuchtgas aus den Retorten durch die Vorlage, die Kühler und die Scrubber absaugt und dasselbe dann durch die Lamingsche Masse in die Gasometer drückt.

Aus dem Kühlsysteme gelangt das Leuchtgas zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, Schwefelkohlenstoffs und des mechanisch mit fortgerissenen Teers in die mit Koks, welcher beständig mit Wasser befeuchtet wird, gefüllten Waschapparate — Scrubbers (*O O*) —. Da jedoch in den Scrubbers letztere Verunreinigungen des Leuchtgases, besonders die schwefelhaltigen Verbindungen noch nicht vollständig entfernt werden, so leitet man das Gas zu diesem Zwecke noch über die Lamingsche Masse, ein Gemisch aus gelöschtem Ätzkalk, Eisenvitriol und Sägespänen, welches durch 24stündiges Liegen an der Luft oxydiert worden ist, und von hieraus schließlich in die zur Aufbewahrung bestimmten Gasometer. An Stelle der Lamingschen Masse findet vielfach auch ein Gemisch aus fein gemahlenem Raseneisenstein und Sägespänen Verwendung. Die Gasreinigungsmasse wird auf Hürden ausgebreitet, von denen mehrere derartig in einem eisernen Behälter (*M*) übereinander stehen, daß das Leuchtgas zuletzt stets durch eine frisch beschickte Hürde hindurchstreicht. Ist die Gasreinigungsmasse durch Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Schwefeleisen und Schwefel, gesättigt, so wird sie durch Ausbreiten an der Luft und Anfeuchten regeneriert, so daß sie von neuem wiederholt Verwendung finden kann.

$$2\,Fe(OH)^3 + 3\,H^2S = 2\,FeS + S + 6\,H^2O$$
$$2\,FeS + 3\,O + 3\,H^2O = 2\,Fe(OH)^3 + 2\,S.$$

Nach öfterer Benutzung enthält die Gasreinigungsmasse große Mengen von freiem Schwefel und beträchtliche Quantitäten von Berlinerblau, welches durch die Einwirkung der Cyanverbindungen des Leuchtgases auf das Schwefeleisen entstanden ist. Über die Verarbeitung der erschöpften Lamingschen Masse s. Ferrocyankalium.

100 kg guter deutscher Steinkohle liefern 25 bis 28 cbm Gas, 5 bis 6 kg Teer, 60 bis 70 kg Koks und 6 bis 8 kg Ammoniakwasser von 2 bis 3 Proz. NH^3-Gehalt.

Die Zusammensetzung des aus Steinkohle bereiteten, gegenwärtig am meisten zur künstlichen Beleuchtung benutzten Leuchtgases, ist je nach der Beschaffenheit der verwendeten Steinkohle und dem Grade der Erhitzung derselben bei der Darstellung des Gases eine sehr verschiedene. Das spez. Gew. desselben schwankt zwischen 0,4 und 0,5 (Luft = 1). Die Bestandteile des gereinigten Steinkohlengases zerfallen in zwei Gruppen, nämlich in solche, welche angezündet mit hellleuchtender Flamme verbrennen, und in solche, die nur mit wenig oder gar nicht leuchtender Flamme verbrennen. Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe, welche als schwere Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, sind Äthylen: C^2H^4, Propylen: C^3H^6, Butylen: C^4H^8, Acetylen: C^2H^2, Allylen: C^3H^4, Butin: C^4H^6, Benzol: C^6H^6, Styrol: C^8H^8, und Naphtalin: $C^{10}H^8$, von denen jedoch nur Äthylen, Propylen, Butylen und Benzoldampf in beträchtlicher Menge in dem Leuchtgase vorkommen. Zu der zweiten Gruppe der Leuchtgasbestandteile — den verdünnenden Bestandteilen — gehören das Methan: CH^4, der Wasserstoff: H, und das Kohlenoxyd: CO. Außerdem enthält das gereinigte Steinkohlengas noch kleine Mengen von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, sowie bisweilen in mangelhaft gereinigtem Zustande auch von Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid und anderen Stoffen. Nachstehende Zusammenstellung mag die Zusammensetzung einiger Steinkohlengase illustrieren:

	Leuchtgas von			
	Heidelberg 1872 Blochmann	Königsberg 1880 Blochmann	Dresden 1884 Hempel	Marburg 1897
Wasserstoff	48,02	52,75	49,6	49,4
Sumpfgas	34,81	35,28	29,8	31,2
Kohlenoxyd	5,21	4,00	9,6	7,3
Schwere Kohlenwasserstoffe	7,12	3,39	5,0	4,7
Stickstoff	2,40	3,18	2,6	3,0
Sauerstoff	—	—	—	1,2
Kohlensäureanhydrid . . .	2,44	1,40	3,4	3,2

Zur Erhöhung der Leuchtkraft des Steinkohlengases wird dasselbe bisweilen „karburiert". Zu diesem Zwecke leitet man etwa ein Viertel des Gases durch einen Behälter, in welchem Benzol oder Benzin herniederrieselt, und vermischt dieses Gas alsdann mit drei Vierteln des nicht karburierten Gases, oder man vermischt das lichtschwache Gas mit den Produkten, die aus Mineralöl oder Erdöl bei Glühhitze gebildet werden.

Über das Gasglühlicht s. I. anorgan. Teil, S. 522.

Prüfung. Das Leuchtgas sei frei von Schwefelwasserstoff (Prüfung mit Bleiacetatpapier oder Einleiten in Bleiacetatlösung) und enthalte nur sehr geringe Mengen von schwefelhaltigen Verbindungen (Schwefelkohlen-

stoff usw.). Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Leuchtgase kann man, unter Anwendung von 50 Litern, ähnlich verfahren, wie bei dem Petroleum (s. S. 116). Londoner Leuchtgas darf in 1 cbm höchstens 0,4577 g Schwefel enthalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgase (gewöhnlich begnügt man sich mit der qualitativen Prüfung) sauge man davon 50 bis 100 Liter mittels eines als Aspirator wirkenden Gasometers langsam durch reine verdünnte Natronlauge, welche sich in zwei miteinander in Verbindung stehenden Kölbchen oder Drechselschen Waschflaschen befindet. Nach Beendigung des Versuches bringe man die Natronlauge in einen 100 ccm-Kolben, füge 10 ccm $^1/_{40}$-Normal-As^2O^3-Lösung (s. I. anorgan. Teil, S. 244) zu, säure die Mischung mit Salzsäure an und fülle sie mit Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen As^2S^3 filtriere man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß, messe von dem Filtrat 50 ccm ab und bestimme den noch vorhandenen Gehalt an As^2O^3 durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (nach Übersättigung mit $NaHCO^3$, vgl. I. anorgan. Teil, S. 245 u. 623). Aus der Differenz an As^2O^3 ($\times$ 2, da nur 50 ccm angewendet wurden) läßt sich dann leicht die Menge des H^2S berechnen:

$$\begin{array}{c} As^2O^3 + 3\,H^2S = As^2S^3 + 3\,H^2O \\ (198) \;:\; (102) \end{array}$$

Zur Bestimmung der Leuchtkraft des Leuchtgases dienen photometrische Messungen, bei denen als Vergleichseinheit eine Normalkerze zugrunde gelegt wird. Die Photometer beruhen auf dem Prinzip, daß die Stärke der Erleuchtung oder die Lichtintensität sich umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung von den Lichtquellen. Als Normalkerze dient eine aus Paraffin vom Minimalerstarrungspunkte 55° gefertigte, 20 mm im Durchmesser haltende Kerze, von der sechs Stück 500 g wiegen. Die Höhe der Kerzenflamme muß 50 mm betragen. Das Licht von 1023 derartigen Kerzen entspricht dem von 1000 Normal-Walratkerzen, welche früher zu dem gleichen Zwecke im Gebrauche waren. Seit 1891 ist in Deutschland als Lichteinheit das Hefnerlicht angenommen worden, welches von einer von von Hefner konstruierten, mit Amylacetat gespeisten Lampe bei einer bestimmten Flammenhöhe und Dochtstärke geliefert wird. Ein Hefnerlicht entspricht 0,81 deutschen Normalparaffinkerzen.

Das durch trockene Destillation des Holzes bereitete Leuchtgas — Holzgas — besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie das Steinkohlengas. Dasselbe enthält jedoch weder Ammoniak, noch Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder andere Schwefelverbindungen, dagegen sind in dem Holzgase, außer sehr großen Mengen von Kohlenoxyd (35 Proz.), Wasserstoff, Homologe des Sumpfgases (10 bis 30 Proz.) und des Äthylens (7 bis 10 Proz.) vorhanden.

Das aus Braunkohlenteerölen oder aus Erdölrückständen durch starke Erhitzung in Retorten, in welche diese Materialien in einem dünnen Strahle einfließen, dargestellte Ölgas enthält außer Wasserstoff und Kohlenoxyd 18 bis 22 Proz. Äthylen und dessen Homologe, sowie 50 bis 80 Proz. Methan und dessen Homologe. Dasselbe dient, meist gemischt mit 25 Proz. Acetylen, im komprimierten Zustande zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen.

Als Aerogengas, Benoidgas, dient für Gasglühlicht ein Gemisch aus Luft und Petroleumätherdampf. Dowsongas, Kraftgas, Mischgas, Saggas, welches wegen seiner Billigkeit und seines hohen Heizeffekts vielfach zum

Betrieb von Motoren Verwendung findet, wird durch eine Kombinierung der Wassergas- und Generatorgaserzeugung (s. I. anorgan. Teil, S. 122 und 477) zu einem kontinuierlichen Prozeß gewonnen. Zu dessen Herstellung werden Wasserdampf und Luft über glühende Kohlen in solchem Verhältnis geblasen oder selbsttätig durch den Motor gesogen, daß sich die beiden Prozesse:

$$H^2O + C = CO + H^2, \text{ entsprechend } -28{,}3 \text{ Cal}$$
$$C + O = CO \quad \text{„} \quad +29{,}3 \text{ „}$$

das Gleichgewicht halten. Diese Gasgemenge enthalten 10 bis 15 Proz. H, 22 bis 27 Proz. CO, 50 bis 55 Proz. N und 3 bis 6 Proz. CO^2 und CH^4.

Das Hohofengas, welches bei der Darstellung des Roheisens (s. I, anorgan. Teil, S. 800) aus den Hohöfen austritt, enthält 7 Proz. CO^2, 17,1 Proz. H, 13,6 CO, 59,3 Proz. N und 3 Proz. CH^4 und O.

Luftgas oder Generatorgas enthält gewöhnlich 26 Proz. CO, 70 Proz. N und 4 Proz. CO^2.

Das bei der Fabrikation des Leuchtgases aus Steinkohlen, sowie bei der Gewinnung von Koks in Kokereien als Nebenprodukt erhaltene Gas- oder Ammoniakwasser verdankt seinen Gehalt an Ammoniak und Ammoniumverbindungen dem Stickstoffgehalte der angewendeten Steinkohlen. Dasselbe enthält, wie bereits erwähnt, neben freiem Ammoniak besonders Ammoniumkarbonat, ferner Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumsulfat und Chlorammonium. Das Gaswasser bildet infolge dieses Gehaltes an Ammoniumverbindungen, der sich leicht auf maßanalytischem Wege (vgl. I. anorgan. Teil, S. 305) feststellen läßt, die Hauptquelle der im Handel befindlichen Ammoniakpräparate.

Der **Gas- oder Steinkohlenteer** (spez. Gew. 1,12 bis 1,15) enthält zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Anilin und andere sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen (s. unter Benzol), zu deren Darstellung er in ausgedehntem Maße Verwendung findet.

Der Steinkohlenteer ist eine braunschwarze bis schwarze, dickflüssige Masse von eigentümlichem, stark empyreumatischem Geruche und von alkalischer Reaktion. An Wasser gibt der Steinkohlenteer nur wenig Lösliches ab, dagegen löst er sich zum großen Teil in Alkohol, Äther, Petroleumbenzin, Terpentinöl usw.

Der Steinkohlenteer findet unter dem Namen *Pix lithanthracis*, *Oleum lithanthracis*, Coaltar, eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Anthrasol nennen Vieth und Sack ein Teerpräparat, welches durch Destillation eines Gemisches gleicher Teile Steinkohlen- und Wacholderteer und Behandlung des Destillates mit einer Mineralsäure (zur Entfernung der Pyridinbasen) erhalten werden soll. Dieses, mit einer geringen Menge Pfefferminzöl versetzte, Kohlenwasserstoffe und Phenole enthaltende Präparat bildet eine dem Olivenöl ähnliche Flüssigkeit, welche in fetten Ölen, flüssigem Paraffin, Aceton und absolutem Alkohol löslich ist.

Als Teerextrakt wird eine dickflüssige, wasserlösliche Masse bezeichnet, die durch Behandlung von Steinkohlenteer mit Alkalikarbonat erhalten werden soll.

Liantral ist ein durch Extraktion mit Benzol gereinigter Steinkohlenteer.

3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe: C^nH^{2n-2}.

(Acetylene.)

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, dem Acetylen, unterscheiden sich von den entsprechenden der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an vier, von denen der Äthylenreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff:

CH^3	CH^2	CH
$\vert$	$\Vert$	$\equiv$
CH^3	CH^2	CH
Äthan	Äthylen	Acetylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe enthalten infolgedessen entweder zwei durch dreifache Bindung zusammengehaltene Kohlenstoffatome: eigentliche Acetylene, oder zweimal zwei Kohlenstoffatome, welche je durch eine doppelte Bindung miteinander vereinigt sind: Diolefine (vgl. S. 96) [1]). Die Zusammensetzung sämtlicher Acetylene entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n-2}.

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe vereinigen sich, ebenso wie die Alkylene, direkt durch Addition mit den Halogenen und den Halogenwasserstoffsäuren, und zwar nehmen sie zunächst ein Molekül derselben auf und gehen so unter Aufhebung von einer der vorhandenen mehrfachen Kohlenstoffbindungen in Alkylenabkömmlinge über, welche sich dann ihrerseits nochmals mit einem Moleküle obiger Stoffe vereinigen können. Die schließlich durch Addition zweier Moleküle Halogen oder Halogenwasserstoff entstandenen Verbindungen gehören der Gruppe der Fettkörper an, da in denselben sämtliche Kohlenstoffatome nur noch in einfacher Bindung vorhanden sind, z. B.:

CH		$CHBr$
$\equiv$ + 2 Br	=	$\Vert$
CH		$CHBr$
Acetylen		Acetylenbromid (Dibromäthylen)

$CHBr$		$CHBr^2$
$\Vert$ + 2 Br	=	$\vert$
$CHBr$		$CHBr^2$
Acetylenbromid		Acetylentetrabromid (Tetrabromäthan)

CH		CH^3
$\equiv$ + 2 HBr	=	$\vert$
CH		$CHBr^2$
Acetylen		Dibromäthan.

Sehr charakteristisch für das Acetylen und seine Homologen, welche die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome am Ende der Kette enthalten, sind die explosiven Metallderivate, welche be-

---

[1]) Nach der gegenseitigen Stellung der beiden Doppelbindungen unterscheidet man: Diolefine mit kumulierten Doppelbindungen: $>C=C=C<$, mit konjugierten Doppelbindungen: $>C=\dot{C}-\dot{C}=C<$, und mit isolierten Doppelbindungen: $>C=\dot{C}.....\dot{C}=C<$.

sonders durch Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gebildet werden (s. Acetylen). Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, welche keine dreifache, dagegen zweimal eine doppelte Bindung enthalten, die Diolefine, scheinen keine derartigen Metallderivate zu liefern. Mit Quecksilberoxydsalzen und mit Quecksilberchlorid liefern die Diolefine in wässeriger Lösung weiße Niederschläge.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe unter Bildung von Additionsprodukten (s. Acetylen). Kaliumpermanganat und Chromsäure wirken oxydierend darauf ein. Unter dem Einfluß von hoher Temperatur oder von wenig Schwefelsäure polymerisieren einige Acetylene (Acetylen zu Benzol, Allylen zu Mesitylen, Crotonylen zu Hexamethylbenzol). Alkoholische Kalilauge und metallisches Natrium bewirken, unter Verschiebung der mehrfachen Kohlenstoffbindung, häufig molekulare Umlagerung.

Wasserstoff führt im *statu nascendi*, namentlich bei Gegenwart von Platinmohr, die Acetylenkohlenwasserstoffe zunächst in Olefine und alsdann in Ethane über. Das gleiche ist der Fall bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel oberhalb 180°. Wasser verbindet sich direkt mit den Acetylenen, bei Gegenwart von Quecksilberbromid oder von Quecksilberchlorid. So liefert Acetylen: C^2H^2, Acetaldehyd: C^2H^4O; Allylen: C^3H^4, Aceton: C^3H^6O.

Vorkommen und Bildung der Acetylene. Einige Vertreter der Gruppe der Acetylene: das Acetylen: C^2H^2, das Allylen: C^3H^4, und das Crotonylen: C^4H^6, finden sich unter den Produkten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen und bilden dieselben daher Bestandteile des Leuchtgases. Sehr kleine Mengen von Acetylenen scheinen auch in dem Erdöle von Baku vorzukommen.

Künstlich lassen sich die Acetylene darstellen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Dibromadditionsprodukte oder auf die Monobromsubstitutionsprodukte der Alkylene (Sawitsch, Zeisel), z. B.:

$$\underset{\text{Äthylenbromid}}{\begin{matrix}CH^2Br\\|\\CH^2Br\end{matrix}} + 2KOH = 2KBr + 2H^2O + \underset{\text{Acetylen}}{\begin{matrix}CH\\\|\|\\CH\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Monobromäthylen}}{\begin{matrix}CH^2\\\|\\CHBr\end{matrix}} + KOH = KBr + H^2O + \underset{\text{Acetylen.}}{\begin{matrix}CH\\\|\|\\CH\end{matrix}}$$

Auch aus den Alkalisalzen der Säuren der Fumarsäurereihe lassen sich durch Elektrolyse Acetylene erhalten (Kekulé), z. B.:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{\begin{matrix}CH—CO.OH\\\|\\CH—CO.OH\end{matrix}} = 2CO^2 + 2H + \underset{\text{Acetylen.}}{\begin{matrix}CH\\\|\|\\CH\end{matrix}}$$

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe: C^nH^{2n-2}.

		Siedepunkt			Siedepunkt
C^2H^2	Acetylen	Gas		Valerylen	55,5°
C^3H^4	Allylen	Gas	C^5H^8	Piperylen	42°
	Allen	Gas		Isopren	33°
	Crotonylen	28°	C^6H^{10}	Diallyl	61°
	Butin (Divinyl)	−5°		Hexoylen	80°
C^4H^6	Äthylacetylen	18°	C^7H^{12}	N. Heptin	107°
	Kautschin	14,5°	C^8H^{14}	Conylen	126°
	Methylallen	18,5°	C^9H^{16}	Geraniolen	142,5°
			$C^{10}H^{18}$	Linaloolen	166,5°

Acetylen: C^2H^2, oder $CH{\equiv}CH$.

Molekulargewicht: 26 (*26,02 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 92,31; H: 7,69.)

Das Acetylen (Äthin) ist von E. Davy i. J. 1830 entdeckt, jedoch erst von Berthelot 1860 näher untersucht worden. Die technische Verwendung des Acetylens zur Beleuchtung datiert erst aus der jüngsten Zeit, in welcher das zur Darstellung desselben erforderliche Calciumcarbid zu einem leicht und billig zugänglichen Material geworden ist: 1905 betrug der Verbrauch an Calciumcarbid etwa 24 000 Tonnen (à 1000 kg).

Das Acetylen ist ein Bestandteil des Leuchtgases (0,06 Proz.). Dasselbe bildet sich ferner bei der unvollkommenen Verbrennung vieler flüchtiger, organischer Verbindungen (z. B. in der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsenschen Brenners).

Das Acetylen ist, außer dem Methan: CH^4, s. S. 104, der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch direkte Vereinigung seiner Elemente dargestellt werden kann. Zu diesem Zwecke läßt man in einer Wasserstoffatmosphäre den elektrischen Flammenbogen zwischen Kohleelektroden wirken (Berthelot). Acetylen entsteht ferner bei der Einwirkung von Hitze auf Äthylen und auf Methan, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Äthylenbromid und auf Monobromäthylen (s. oben), bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und der Maleïnsäure, beim Leiten von Chloroformdampf über glühendes Kupfer (Berthelot), beim Erhitzen von Chloroform mit Natrium (Fittig) oder von Bromoform oder Jodoform mit metallischem Silber (Cazeneuve) usw.

Sehr glatt wird das Acetylen in reichlicher Menge erhalten, wenn man auf Kohlenstoffcalcium: CaC^2 (Calciumcarbid, s. I. anorgan. Teil, S. 723), tropfenweise Wasser fließen läßt (Wöhler):

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

Um aus Calciumcarbid Acetylen darzustellen, bringt man dasselbe in einen trockenen, mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Kolben und läßt tropfenweise Wasser aus einem kleinen Scheidetrichter, der in die eine Öffnung des Stopfens eingefügt ist, zufließen (vgl. Fig. 21). Das entwickelte Acetylengas wird dann durch ein Gasentbindungsrohr, welches in die andere Öffnung des Stopfens eingepaßt ist, abgeleitet, mit Wasser in einer Waschflasche gewaschen und, nachdem die Luft aus dem Entwicke-

lungskolben und der Waschflasche verdrängt ist, über Wasser aufgefangen. Soll das aus Calciumcarbid dargestellte Acetylen von beigemengtem Schwefel- und Phosphorwasserstoff befreit werden, so ist dasselbe zunächst durch eine mit salzsäurehaltiger Quecksilberchlorid- oder Kupferchloridlösung beschickte Waschflasche zu leiten. Auch verdünnte Chromsäurelösung: Heratol, sowie ein Gemenge von Chlorkalk, Chlorcalcium und Calciumhydroxyd: Puratylen, dienen zur Reinigung des Acetylens.

Das Acetylen ist ein farbloses, im reinen Zustande nicht unangenehm riechendes Gas, welches mit stark leuchtender, rußender Flamme brennt. Das technisch dargestellte Acetylen besitzt, infolge von Verunreinigungen, einen sehr unangenehmen, lauchartigen Geruch. Dasselbe ist giftig, jedoch weniger toxisch als das Kohlenoxyd. Das Acetylen ist eine stark endotherme Verbindung. Mit Luft (9 Vol.) und noch mehr mit Sauerstoff (2,5 Vol.) gemischt, liefert es Gemenge, die beim Anzünden heftig explodieren. Unter einem Druck von 48 Atmosphären verwandelt es sich bei $+ 1^0$ in eine Flüssigkeit von 0,451 spez. Gew. bei 0^0 (Cailletet). Das verflüssigte Acetylen zeigt explosive Eigenschaften; vor seiner praktischen Verwendung ist daher zu warnen! Durch Zusatz von Kieselgur und etwas Aceton wird die Explosibilität des flüssigen Acetylens sehr vermindert. Als Gas zeigt dagegen das Acetylen, selbst bei schwachem Druck, wenn es frei von Luft ist, diese explosiven Eigenschaften nicht. Acetylen-Luftgemische sind jedoch explosibler als Leuchtgas-Luftgemische. Beim raschen Verdunsten des flüssigen Acetylens erstarrt ein Teil desselben zu einer festen, bei -81^0 schmelzenden Masse.

Das spez. Gew. des Acetylens beträgt 0,92 (Luft = 1). Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ein gleiches, Alkohol das 6fache, Aceton das 25fache Volum Acetylen auf. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert Acetylen in großer Menge, unter Abscheidung eines roten, sehr explosiven Niederschlages von Acetylenkupfer: $C^2Cu^2 + H^2O$ [1]), aus dem durch Salzsäure reines Acetylen wieder abgeschieden werden kann. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch Acetylen weißes, leicht grau werdendes Acetylensilber: C^2Ag^2, abgeschieden. Naszierender Wasserstoff führt das Acetylen, bei der Einwirkung auf obige Kupferverbindung, in Äthylen über. Letzteres entsteht auch, wenn Acetylen und Wasserstoff über feinverteiltes Nickel oberhalb 180^0 geleitet werden (Sabatier).

Beim Einleiten von Acetylen in Nesslersches Reagens (s. anorgan. Teil, S. 147) entsteht weißes, explosibles Acetylenquecksilber: C^2Hg, beim Einleiten in wässerige Quecksilberchloridlösung weißer, amorpher Trichlormercuri-Acetaldehyd: $(Cl.Hg)^3C—COH$ (H. Biltz).

Leitet man Acetylen über erhitztes Kalium oder Natrium, so entsteht, unter Freiwerden von Wasserstoff, Acetylenkalium: C^2HK und C^2K^2, bzw. Acetylennatrium: C^2HNa und C^2Na^2, Verbindungen, die durch Wasser mit Heftigkeit in Ätzalkali und Acetylen zerlegt werden. Über Acetylencalcium: C^2Ca, und andere Carbide s. I. anorgan. Teil.

Beim Zusammentreffen mit Chlor verpufft das Acetylen. Brom führt dasselbe in flüssiges Acetylendi- und -tetrabromid: $C^2H^2Br^2$ (Siedep. 110^0) und $C^2H^2Br^4$ (Siedep. 137^0 bei 36 mm Druck) über; Jod bildet bei 100^0 oder bei Gegenwart von wenig Alkohol auch bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, bei 73^0 schmelzendes, leicht flüchtiges, stechend riechendes Acetylendijodid: $C^2H^2J^2$. Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Acetylen langsam zu Vinylschwefelsäure: $C^2H^3.HSO^4$, welche beim Kochen mit

---

[1]) Nach Makowka, Dicuproacetaldehyd: $Cu^2HC—COH$.

Wasser Acetaldehyd und Schwefelsäure liefert. Bromwasserstoff verbindet sich mit dem Acetylen zu Äthylidenbromid: $C^2H^4Br^2$, Jodwasserstoff zu Monojodäthylen: C^2H^3J (Vinyljodid vom Siedep. 56°), und zu Äthylidenjodid: $C^2H^4J^2$ (s. dort).

Über die Bildung von Äthylalkohol, Acetaldehyd, Cyanwasserstoff, Thiophen, Pyrrol, Pyrazol usw. aus Acetylen s. dort.

Anwendung. Da das Acetylengas eine 20mal stärkere Leuchtkraft besitzt als das Steinkohlengas, so ist dasselbe von großer Bedeutung für die Beleuchtungstechnik. Ein Gemisch aus 1 Vol. Acetylen und 3 Vol. Ölgas dient zur Eisenbahnbeleuchtung (s. S. 151). Um das Rußen der Flamme zu verhüten, bedarf es jedoch für die Acetylengasbeleuchtung besonders konstruierter Brenner.

Das Acetylen enthalte möglichst wenig H^2S und PH^3: Einleiten in Bleiacetat-, bzw. salzsäurehaltige Quecksilberchloridlösung.

Die Homologen des Acetylens, welche der Mehrzahl nach bis jetzt nur wenig untersucht sind, haben meist kaum ein praktisches Interesse. Von den gasförmigen Verbindungen C^3H^4 kommt das Allylen: $CH^3—C{\equiv}CH$, im Leuchtgas und im Benzolvorlauf vor; das Allen: $CH^2{=}C{=}CH^2$, entsteht bei der Elektrolyse des itaconsauren Kaliums. Das Crotonylen: $CH^3—C{\equiv}C—CH^3$, entsteht beim Erhitzen von Pseudobutylenbromid mit alkoholischer Kalilauge. Das Äthylacetylen: $C^2H^5—C{\equiv}CH$, ist im Benzolvorlauf, das Butin (Divinyl, Erythren, Pyrrolylen): $CH^2{=}CH—CH{=}CH^2$, im Leuchtgase enthalten. Mit Crotonylen, Äthylacetylen und Butin isomer soll das bei der trockenen Destillation des Kautschuks gebildete, bei 14,5° siedende Kautschin sein (Bouchardat).

Mit dem Valerylen: C^5H^8 oder $CH^3.C{\equiv}C.C^2H^5$, sind isomer das aus dem Piperin (s. dort) darstellbare Piperylen (Siedep. 42°) und das durch trockene Destillation von Kautschuk und Guttapercha gebildete Isopren oder Methyl-Divinyl: $CH^2{=}C(CH^3)—CH{=}CH^2$ (Siedep. 33°). Letzterer Kohlenwasserstoff steht zu den Terpenen, speziell dem Dipenten, in welches er durch Polymerisation übergeht, in naher Beziehung.

Das Conylen: C^8H^{14}, aus Nitrosoconiin und P^2O^5 oder durch Destillation von Trimethylconiin gebildet, siedet bei 126°. Spez. Gew. 0,76 bei 15°. Das Geraniolen: C^9H^{16}, Siedep. 142,5°, entsteht durch Destillation der Geraniumsäure, das Linaloolen: $C^{10}H^{18}$, Siedep. 166,5°, durch Erhitzen von Linalool mit Zinkstaub auf 225°.

Isomer mit den kohlenstoffreicheren Acetylenen sind die den Benzolderivaten nahestehenden, im russischen Petroleum und im Harzöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe Tetrahydrobenzol: C^6H^{10}, Tetrahydrotoluol: C^7H^{12}, Tetrahydroxylol: C^8H^{14}, Tetrahydromesitylen: C^9H^{16} usw. Diese auch als Naphtylene bezeichneten Kohlenwasserstoffe, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten als die Naphtene, können aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der letzteren durch Kochen mit Chinolin erhalten werden. Die Bindungsweise der Kohlenstoffatome in den Naphtylenen ist die gleiche wie in den Naphtenen, nur sind zwei Kohlenstoffatome des Kohlenstoffringes durch eine doppelte Bindung vereinigt. Die Naphtylene stehen in ihren Siedepunkten und auch in ihrem sonstigen Verhalten den Naphtenen sehr nahe, in welche sie durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung übergehen.

Zu den Naphtylenen zählen auch das Camphin, das Hydrocamphen, das Menthen und andere, zu den Terpenen: $C^{10}H^{16}$, in Beziehung stehende Kohlenwasserstoffe.

Das Camphin: $C^{10}H^{18}$, entsteht neben Camphen: $C^{10}H^{16}$, bei der Einwirkung von Natrium auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, oder auf Campherchlorid: $C^{10}H^{16}Cl^2$; stearinartige, sublimierbare Masse vom Siedepunkt 157 bis 158°. Damit identisch ist vielleicht das bei 159 bis 160° siedende, kristallinische Hydrocamphen: $C^{10}H^{18}$, durch Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl gebildet. Damit isomer ist das flüssige Menthen: $C^{10}H^{18}$, aus Menthol und P^2O^5 oder H^2SO^4 darstellbar; Siedep. 165°, spez. Gew. 0,8073 bei 20°.

Den Naphtylenen nahe steht das Campholen: C^9H^{16}, welches beim Erhitzen von α- und β-Campholensäure gebildet wird; Siedep. 134°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° geht es in Hexahydropseudocumol über.

4. Kohlenwasserstoffe: C^nH^{2n-4} und C^nH^{2n-6}.

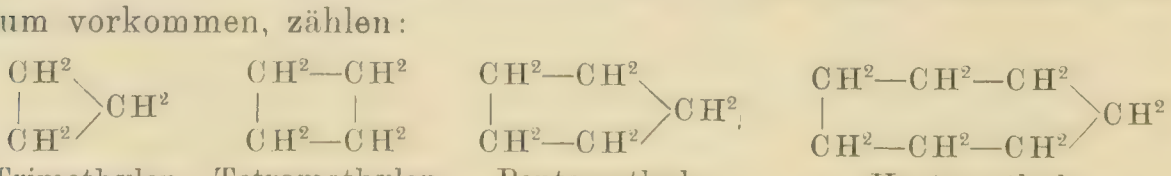
Zu den Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n-4} gehören das Vallylen: C^5H^6, aus Valerylendibromid: $C^5H^8Br^2$, und alkoholischer Kalilauge darstellbar, Siedep. 50°, das Diallylen: C^6H^8, Siedep. 70°, sowie verschiedene andere, meist eine doppelte und eine dreifache Kohlenstoffbindung enthaltende Kohlenwasserstoffe. Zu den kohlenstoffreicheren Gliedern dieser Kohlenwasserstoffreihe gehört das Myrcen: $C^{10}H^{16}$, ein aliphatisches Terpen, welches im Bayöl, im Hopfenöl und in dem ätherischen Öl von *Lippia citriodora* (s. dort) vorkommt; Siedep. 171 bis 172°, spez. Gew. 0,8013 bei 15°.

Zu den Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n-6} mit offener Kohlenstoffkette gehören das gasförmige Diacetylen: C^4H^2, und das mit dem Benzol isomere Dipropargyl: C^6H^6, Siedep. 86°, spez. Gew. 0,81 bei 18°. Zur Darstellung des Dipropargyls führt man Diallyl: C^6H^{10} (aus Jodallyl und Natrium bereitet) durch Einwirkung von Brom in das bei 63° schmelzende Tetrabromid: $C^6H^{10}Br^4$, über, destilliert letzteres mit Kalihydrat und kocht endlich das hierbei gebildete Dibromdiallyl: $C^6H^8Br^2$, längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche durch Brom in das bei 141° schmelzende, in Tafeln kristallisierende Dipropargyloctobromid: $C^6H^6Br^8$, verwandelt wird (s. Benzol). Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung liefert es einen zeisiggelben, explosiven Niederschlag: $C^6H^4Cu^2 + 2H^2O$, mit alkoholischer Silbernitratlösung eine Fällung: $C^6H^4Ag^2 + 2AgNO^3$.

5. Cykloparaffine, Naphtene: C^nH^{2n}.

Als Cykloparaffine oder als Polymethylene bezeichnet man generell Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n}, welche die Kohlenstoffatome in einfacher, aber ringförmiger Bindung enthalten. In ihrem chemischen Verhalten stehen die Cykloparaffine näher den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe als den mit ihnen isomeren Olefinen. Es fehlt den Cykloparaffinen vor allem die direkte Additionsfähigkeit gegen Halogene usw., durch welche die Vertreter der Olefinreihe charakterisiert sind (vgl. S. 139), da sich eine derartige Addition nur unter Aufspaltung des Kohlenstoffringes vollziehen kann.

Zu den Cykloparaffinen, welche zum Teil in dem russischen Petroleum vorkommen, zählen:

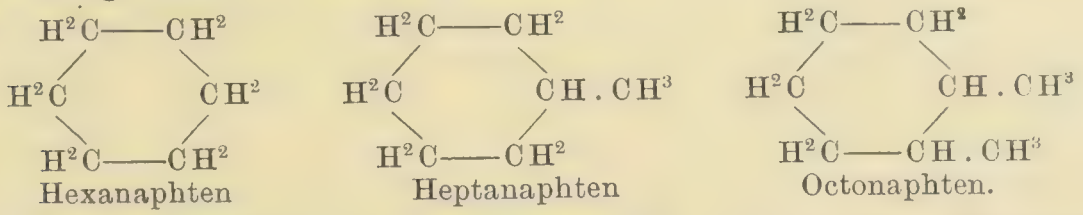


Trimethylen Tetramethylen Pentamethylen Heptamethylen.

Trimethylen: C^3H^6, das kohlenstoffärmste Cycloparaffin, entsteht als ein Gas bei der Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid: $C^3H^6Br^2$. Es neigt von den Cycloparaffinen, unter Aufspaltung des Kohlenstoffringes, am meisten zu Additionsreaktionen. Rauchende Jodwasserstoffsäure führt es in normales Propyljodid: $CH^3—CH^2—CH^2J$, über. Brom wirkt nur im Sonnenlichte auf Trimethylen ein, unter Bildung von Trimethylenbromid: $CH^2Br—CH^2—CH^2Br$. Chlor wirkt substituierend; von Kaliumpermanganat wird es kaum angegriffen.

Tetramethylen: C^4H^8, ist nur in seinen Derivaten bekannt. Pentamethylen: C^5H^{10}, ist eine bei 50 bis 51° siedende Flüssigkeit, welche aus dem Keton der Adipinsäure (s. dort) durch Reduktion dargestellt wird. Methyl-Pentamethylen: $C^5H^9.CH^3$, findet sich im russischen Petroleum; Siedep. 70°. Heptamethylen: C^7H^{14}, durch Reduktion des Suberons (s. dort) dargestellt, siedet bei 118°.

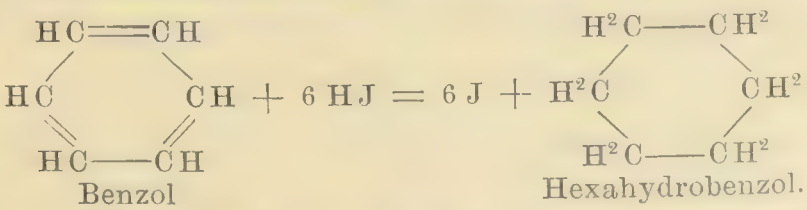
Als Naphtene bezeichnet man speziell Cycloparaffine mit sechs und mehr Atomen Kohlenstoff, von denen sich sechs in einfacher, aber ringförmiger Bindung befinden:



Hexanaphten Heptanaphten Octonaphten.

Diese, ebenfalls mit den Olefinen (s. S. 138) isomeren, der Formel C^nH^{2n} entsprechend gleichprozentisch (C: 85,63; H: 14,37) zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe stehen in der Mitte zwischen den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Sie sind identisch mit den hexahydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, d. h. den aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche durch Addition von sechs Atomen Wasserstoff die doppelten Bindungen des Benzolkerns verloren haben. Die Naphtene enthalten daher sechs Atome Kohlenstoff in einfacher, aber ringförmiger Bindung. Als einfachster Repräsentant der Naphtene ist das Hexanaphten (Hexahydrobenzol, Hexamethylen): C^6H^{12}, zu betrachten.

Die Naphtene, welche sich in dem Harzöle, dem galizischen Petroleum und in besonders reichlicher Menge in dem kaukasischen Erdöl vorfinden, werden künstlich erhalten durch Polymerisation der Olefine, durch Einwirkung von wasserfreiem $AlCl^3$ bei gewöhnlicher Temperatur (O. Aschan), sowie durch Erhitzen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit konzentriertester Jodwasserstoffsäure auf 280°, z. B.:



Benzol Hexahydrobenzol.

Bei dieser Reduktion wird jedoch unter Umständen ein Teil des gebildeten Naphtens in Alkyl-Pentamethylen, z. B. C^6H^{12} in $C^5H^9.CH^3$, verwandelt (Markownikoff).

Die Rückverwandlung der Naphtene in aromatische Kohlenwasserstoffe ist nur schwierig, z. B. beim Leiten durch glühende Röhren, realisierbar. Leichter gelingt die Überführung der Naphtene in Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. unten).

Die Naphtene bilden farblose, an der Luft sich nicht verändernde, optisch inaktive, ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeiten von schwachem, erdölartigem Geruch. Sie besitzen ein beträchtlich höheres spez. Gew. als die entsprechenden Olefine, aber ein niedrigeres spez. Gew. als die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. (bei 15°):

Hexanaphten . .	0,744	N. Hexylen . . .	0,700	Benzol	0,884
Heptanaphten . .	0,774	N. Heptylen . .	0,704	Toluol	0,872
Metaoctonaphten	0,775	N. Octylen . . .	0,723	Metaxylol . . .	0,885

Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Naphtene, zum Unterschiede von den Olefinen, nicht gelöst; rauchende Schwefelsäure, im großen Überschuß angewendet, erzeugt allmählich, neben anderen Verbindungen, Sulfosäuren der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Halogene wirken auf die Naphtene, abweichend von den Olefinen, nicht addierend, sondern substituierend ein. Aus den Monohalogensubstitutionsprodukten der Naphtene lassen sich, ähnlich wie aus denen der Ethane, einatomige Alkohole: Naphtenole, Aminbasen, Naphtylene (s. S. 157) usw. darstellen. Wirkt Brom bei Gegenwart von wenig Aluminium auf die Naphtene ein, so entstehen Bromsubstitutionsprodukte der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Heptanaphten: Pentabromtoluol: $C^6Br^5.CH^3$. Von einem Gemische aus Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Naphtene in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme entstehen aromatische Nitroverbindungen in geringer Menge; die Hauptmenge zerfällt vollständig in CO^2 und H^2O. Verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) führt bei 120° die Naphtene zum Teil auch in Nitronaphtene über; gleichzeitig werden jedoch auch zweibasische Säuren der Fettsäurereihe gebildet. Neutrale und alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt in der Kälte nicht auf die Naphtene ein, in der Wärme findet allmählich meist vollständige Zersetzung statt.

Das Hexanaphten: C^6H^{12}, bildet eine farblose, schwach petroleumartig riechende Flüssigkeit von 0,744 spez. Gew. bei 15°, die bei 80 bis 81° siedet. Über weitere Naphtene s. S. 129.

b) Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und der Äthylenreihe.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Ethane entstehen, wie bereits S. 98 erwähnt, zum Teil bei der direkten Einwirkung der Halogene auf dieselben, z. B.:

$$\underset{\text{Äthan}}{C^2H^6} + 2\,Cl = HCl + \underset{\text{Monochloräthan.}}{C^2H^5Cl}$$

Da diese Darstellungsweise sich jedoch nur auf die Gewinnung der Chlorüre und Bromüre, nicht dagegen auf die Jodüre erstreckt und auch hierbei, wenigstens bei den kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, meist ein Gemenge von mehreren Substitutionsprodukten gebildet wird, so findet sie nur selten eine praktische Anwendung.

Zur Darstellung der Monohalogensubstitutionsprodukte der Ethane oder der Halogenverbindungen der einwertigen Alkoholradikale, Halogenalkyle, geht man gewöhnlich aus von den einatomigen Alkoholen. Letztere werden durch Austausch der OH-Gruppe gegen Halogen in jene Produkte übergeführt durch Einwirkung gasförmigen Halogenwasserstoffs, besonders in der Wärme, oder noch leichter durch die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors z. B.:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH^3.OH} + HCl = H^2O + \underset{\text{Chlormethyl}}{CH^3Cl}$$

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + HBr = H^2O + \underset{\text{Bromäthyl}}{C^2H^5Br}$$

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{3\,C^3H^7.OH} + PJ^3 = H^3PO^3 + \underset{\text{Jodpropyl.}}{3\,C^3H^7J}$$

Die Halogenalkyle entstehen auch durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die Olefine. Das Halogenatom tritt hierbei stets an das Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

$$\underset{\text{Propylen}}{CH^3-CH=CH^2} + HJ = \underset{\text{Isopropyljodid.}}{CH^3-CHJ-CH^3}$$

Die Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane oder die Halogenverbindungen der zweiwertigen Alkoholradikale sind, wie bereits S. 139 erwähnt, zum Teil identisch, zum Teil isomer mit den Halogenadditionsprodukten der Alkylene. Behufs Darstellung dieser Verbindungen unterwirft man gewöhnlich die Halogenverbindungen der einwertigen Alkoholradikale einer weiteren Einwirkung der Halogene, oder man läßt letztere auf die Alkylene einwirken, z. B.:

$$\underset{\text{Chlormethyl}}{CH^3Cl} + 2\,Cl = HCl + \underset{\text{Methylenchlorid}}{CH^2Cl^2}$$

$$\underset{\text{Äthylen}}{C^2H^4} + 2\,Cl = \underset{\text{Äthylenchlorid.}}{C^2H^4Cl^2}$$

Eine andere Bereitungsweise der Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane besteht darin, daß man die Aldehyde einbasischer Säuren oder die Ketone mit Phosphorpentachlorid: PCl^5, in Reaktion bringt, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3-CH:O} + PCl^5 = \underset{\text{Äthylidenchlorid}}{CH^3-CHCl^2} + POCl^3$$

$$\underset{\text{Aceton}}{CH^3-CO-CH^3} + PCl^5 = \underset{\text{Dichlorpropan.}}{CH^3-CCl^2-CH^3} + POCl^3$$

Die hierbei entstehenden Produkte werden durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt.

Die Tri- und Mehrsubstitutionsprodukte der Ethane werden zum Teil durch direkte Einwirkung der Halogene auf die Ethane oder auf deren Mono- oder Dihalogensubstitutionsprodukte, unter Mitwirkung der Wärme, des Sonnenlichtes oder sogenannter Halogenüberträger (s. S. 70), dargestellt, zum Teil werden sie auf Umwegen, mittels komplizierterer Prozesse, gebildet.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Ethane sind in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Eisessig usw. Nur wenige dieser Verbindungen sind gasförmig (CH^3Cl, C^2H^5Cl, CH^3Br), die Mehrzahl derselben ist flüssig, die kohlenstoffreichen (z. B. $C^{16}H^{33}J$) sind fest. Den höheren Siedepunkt und das höhere spez. Gew. besitzen je die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen:

	C^2H^5Cl	C^2H^5Br	C^2H^5J
Siedepunkt	12°	38,5°	72°
Spez. Gew.	0,9176 bei 8°	1,4735 bei 15°	1,944 bei 14,5°.

Die Brennbarkeit (mit grün gesäumter Flamme) dieser Verbindungen vermindert sich in dem Maße, wie der Halogengehalt derselben steigt. Alkoholische Silbernitratlösung wirkt in der Kälte nur auf die Jodverbindungen, unter Abscheidung von Jodsilber, ein; die Bromide werden hierdurch erst in der Siedehitze, die Chloride auch hierin nicht zersetzt. Auch in dem Verhalten gegen andere Agenzien zeigen sich die Jodide am reaktionsfähigsten, dann folgen die Bromide und endlich die Chloride. Im allgemeinen erleiden die Alkylhalogenide, wie der Mangel an elektrischer Leitfähigkeit beweist, in kaum merklichem Umfange eine Ionenspaltung.

Die Jodverbindungen nehmen bei der Aufbewahrung, infolge einer geringen Jodabscheidung, eine bräunliche Farbe an. Durch Wasserstoff im *statu nascendi* werden alle Halogensubstitutionsprodukte der Ethane wieder in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandelt. Alkoholische Kalilauge führt in der Wärme die Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, in Olefine, bzw. Acetylene über, s. S. 142 u. 154.

Halogensubstitutionsprodukte des Methans.

Wie bereits S. 98 erwähnt, läßt sich in dem Methan: CH^4, ein Wasserstoffatom nach dem anderen direkt durch Chlor substituieren. Es entstehen auf diese Weise folgende substituierte Methane:

CH^3Cl: Monochlormethan oder Chlormethyl,
CH^2Cl^2: Dichlormethan oder Methylenchlorid,
$CHCl^3$: Trichlormethan oder Chloroform,
CCl^4: Tetrachlormethan oder Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Monochlormethan: CH^3Cl.

Molekulargewicht: 50,5 (*50,47 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 23,77; H: 5,99; Cl: 70,24.)

Syn.: Chlormethyl, Methylchlorid, Methylchlorür.

Obschon das Monochlormethan bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas gebildet wird, so findet diese Darstellungsweise doch kaum eine praktische Verwendung, da bei Ausführung derselben auch gleichzeitig Di-, Tri- und Tetrachlormethan in größerer oder geringerer Menge erzeugt werden.

Das Monochlormethan wird daher gewöhnlich bereitet durch Erwärmen eines Gemisches von 1 Tl. Methylalkohol mit 2 Tln. Chlornatrium und 3 Tln. englischer Schwefelsäure (Dumas und Peligot), oder durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine am Rückflußkühler (s. S. 174) siedende Lösung von 1 Tl. geschmolzenen Chlorzinks in 2 Tln. Methylalkohol (Groves). Das auf die eine oder die andere Weise gebildete Chlormethyl ist zunächst durch Einleiten in Wasser oder in verdünnte Natronlauge zu entsäuern und dann durch Leiten über Chlorcalcium zu trocknen.

Im großen wird das Chlormethyl durch mehrstündiges Erhitzen von Methylalkohol mit starker roher Salzsäure, mit und ohne Zusatz von Chlorzink, in verschlossenen Gefäßen (Autoklaven) auf 100° dargestellt. In Frankreich wird das Monochlormethan technisch als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Melasseschlempe, nach dem Verfahren von C. Vincent, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird die eingedampfte Melasseschlempe der trockenen Destillation unterworfen. Der hierbei verbleibende kohlige Rückstand dient zur Pottaschebereitung, während das wässerige Destillat, welches neben gasförmigen und teerartigen Produkten gewonnen wird, zur Darstellung von Methylalkohol, Chlormethyl und Ammoniaksalzen Verwendung findet. Nachdem aus dem mit Salzsäure neutralisierten wässerigen Destillate der Methylalkohol durch Abdestillieren, das Chlorammonium durch Auskristallisieren abgeschieden ist, werden die an salzsaurem Trimethylamin reichen Mutterlaugen eingedampft und allmählich in geeigneten Apparaten auf 350° erhitzt. Das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH^3)^3} + 4\,HCl = NH^4Cl + \underset{\text{Chlormethyl}}{3\,CH^3Cl}$$

gebildete Chlormethyl wird alsdann mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und schließlich mit Hilfe einer Saug- und Druckpumpe zu einer Flüssigkeit verdichtet, die in starkwandigen Metallgefäßen aufbewahrt und versendet wird.

Eigenschaften. Das Monochlormethan bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, ätherartig riechendes, süßlich schmeckendes, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, welches durch Druck oder durch starke Abkühlung zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei — 23° siedenden Flüssigkeit, bzw. einer kristallinischen, bei — 102,9° schmelzenden Masse (Ladenburg) verdichtet wird. 1 Vol. Wasser löst 4 Vol.; 1 Vol. absoluter Alkohol 35 Vol. CH^3Cl.

Das verflüssigte Chlormethyl fand zeitweilig zur künstlichen Eisbereitung und zur Darstellung methylierter Teerfarben, sowie als Anästheticum Verwendung. Das ebenfalls als Anästheticum empfohlene Compound liquid Richardson ist eine gesättigte Lösung von CH^3Cl in Chloroform.

Dichlormethan: CH^2Cl^2.

Molekulargewicht: 85 (*84,92 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 14,13; H: 2,38; Cl: 83,49.)

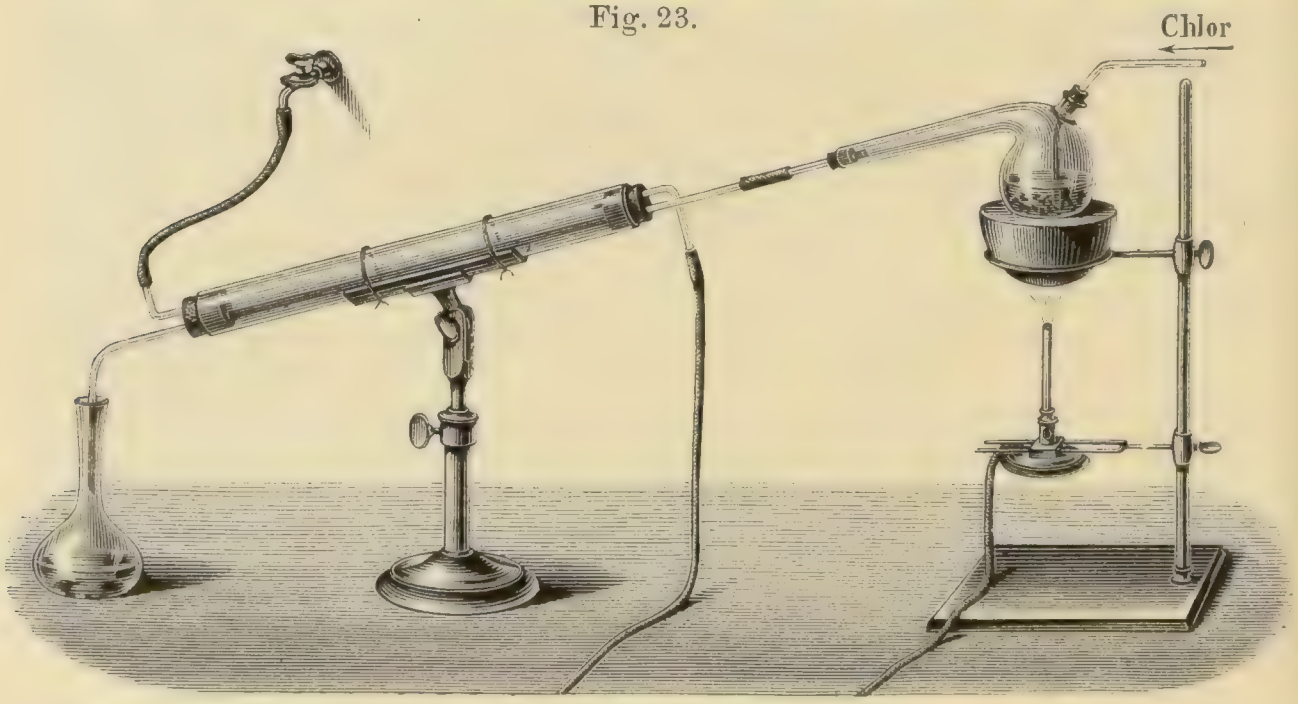
Syn.: *Methylenum bichloratum*, *Methylenum chloratum*, Methylenchlorid, Methylenchlorür, Methenchlorid, einfach gechlortes Methylchlorür.

Geschichtliches. Das Methylenchlorid ist im Jahre 1840 von Regnault entdeckt und im Jahre 1867 von Richardson als Anästheticum empfohlen worden.

Das Methylenchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, auf Monochlormethan, auf Jodmethyl und auf Methylenjodid, ebenso beim Behandeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit überschüssigem gepulvertem Zink, unter Zusatz von etwas Ammoniak (Perkin), oder mit Zink und Salzsäure (Zink, übergossen mit 1 Vol. $CHCl^3$, 2 bis 3 Vol. Alkohol, allmählich mit Salzsäure versetzt, Greene). Die durch Reduktion des Chloroforms erhaltenen Produkte sind durch wiederholte Rektifikation, bei welcher die bei 40 bis 41° übergehenden Anteile zu sammeln sind, zu reinigen.

Darstellung. In eine tubulierte, mit guter Kühlvorrichtung verbundene Retorte (Fig. 23) bringe man ein beliebiges Quantum von Methylen-

Fig. 23.



jodid (über dessen Bereitung s. dort), bedecke letzteres mit einer dünnen Schicht Wasser und leite durch den Tubus der Retorte einen langsamen Chlorstrom in das auf etwa 40° erwärmte Jodid ein (Butlerow). Das gebildete Methylenchlorid:

$$\underset{\text{Methylenjodid}}{CH^2J^2} + 2\,Cl = 2\,J + \underset{\text{Methylenchlorid}}{CH^2Cl^2}$$

geht hierbei vermöge seiner großen Flüchtigkeit in die gut zu kühlende Vorlage über, während sich in der Retorte Jod abscheidet.

Das so gewonnene Destillat werde zur Reinigung zunächst wiederholt mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) geschüttelt, alsdann mit Chlorcalcium vollständig entwässert, schließlich im Wasserbade rektifiziert (vgl. Fig. 24 auf S. 172), und hierbei nur die zwischen 40 bis 41° übergehenden Anteile zum Gebrauche als Anästheticum gesammelt.

Eigenschaften. Das Methylenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit, welche

bei 40 bis 41° siedet. Das spez. Gew. desselben beträgt 1,351 bei 15°. In Wasser ist das Methylenchlorid bei 20° 2 : 100 (A. Rex) löslich; leicht löslich ist dasselbe in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 125° wird Chlorammonium und Hexamethylentetramin (s. dort) gebildet (Höland).

Unter der Einwirkung von Luft und Licht erleidet das Methylenchlorid, ähnlich wie das Chloroform, eine Zersetzung. Ein Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Proz. Alkohol verzögert dieselbe.

Das früher im Handel befindliche Richardsonsche Methylenchlorid bestand im wesentlichen aus Chloroform; dasselbe gab daher die Isonitrilreaktion (s. unter Chloroform); ferner lag der Siedepunkt dieses entwässerten und von Alkohol befreiten Präparates zwischen 57 und 58°, und hatte dasselbe bei 13° ein spez. Gew. von 1,379 und mehr.

Prüfung. Die Reinheit des Methylenchlorids ergibt sich durch den Siedepunkt, das spez. Gew. und das unter Chloroform angegebene Verhalten gegen Lackmuslösung, Silberlösung und Jodkaliumlösung. Über die Prüfung auf Chloroform s. Äthylenchlorid.

Schüttelt man das Methylenchlorid mit einem gleichen Volum reiner, konzentrierter Schwefelsäure, so färbe sich letztere nach einer Stunde nicht oder doch nur schwach gelblich.

Das Methylenchlorid, welches eine beschränkte Anwendung als Anästheticum findet, werde im Dunkeln in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Trichlormethan: $CHCl^3$.

Molekulargewicht: 119,5 (*119,36 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 10,05; H: 0,86; Cl: 89,09.)

Syn.: *Chloroformium*, *Formylum trichloratum*, Chloroform, Formyltrichlorid.

Geschichtliches. Das Chloroform ist 1831 gleichzeitig von Liebig und von Soubeiran entdeckt worden. Liebig erhielt dasselbe bei der Einwirkung von Ätzkali auf Chloral, Soubeiran bei der Destillation von Chlorkalk und verdünntem Weingeist. Die Zusammensetzung des Chloroforms wurde erst 1834 durch Dumas ermittelt.

Die Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz ist das Verdienst von Simpson, welcher dasselbe 1847 als Anästheticum anwandte. Der Name Chloroform ist abgeleitet von *Formylum trichloratum*: Formyltrichlorid, einer Bezeichnung, welche auf der Annahme des dreiwertigen Radikales Formyl: CH, basiert.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, Monochlormethan, Dichlormethan und auf Methylalkohol, ferner bei der Destillation von Äthylalkohol, Aceton, essigsauren Salzen, Terpentinöl und mehreren anderen organischen Verbindungen (reiner Methylalkohol liefert unter diesen Bedingungen kein Chloroform) mit Chlorkalk und Wasser, beim Kochen von Trichloressigsäure mit Sodalösung, sowie bei der Zersetzung des Chlorals mit Kali- oder Natronlauge.

Je nach der Darstellungsweise unterscheidet man im Handel Alkoholchloroform (Acetonchloroform) und Chloralchloroform, welche in reinem Zustande jedoch, sowohl chemisch als auch physiologisch, in jeder Beziehung identisch und daher gleichwertig

für die arzneiliche Anwendung sind. Ähnliches gilt auch für das durch Kristallisation gereinigte „Chloroform-Pictet“ und für das Salicylid-Chloroform von Anschütz (s. unten).

Darstellung. Das Chloroform wird gewöhnlich nur in chemischen Fabriken, höchst selten im pharmazeutischen Laboratorium dargestellt.

a) Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Chloroforms wird ein kaltes Gemisch aus 3 Tln. Alkohol von 96 Vol.-Proz., 13 Tln. Wasser und 4 Tln. Chlorkalk von 33 Proz. wirksamem Chlor, in einer mit Rührwerk und mit Kühlvorrichtung versehenen Destillierblase, durch eingeleiteten Wasserdampf auf 45° erwärmt und dann der Dampf abgestellt. Die Temperatur erhöht sich dann durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol von selbst, bis bei etwa 60° das Chloroform beginnt überzudestillieren. Sinkt die Temperatur wieder, so läßt man von neuem Wasserdampf zutreten; erhöht sich dagegen die Temperatur über 70°, so ist die Destillierblase, zur Vermeidung sekundärer, häufig mit großer Heftigkeit auftretender Reaktionen, durch aufließendes kaltes Wasser abzukühlen. Die Bildung von Chloroform infolge der Einwirkung von Chlorkalk, bzw. Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$, auf Alkohol ist noch nicht vollständig klargestellt, vielleicht ist sie auf folgende, nacheinander verlaufende Reaktionen zurückzuführen [1]):

$\alpha)$ $4\,C^2H^5.OH + 2\,Ca(ClO)^2 = 2\,CaCl^2 + 4\,H^2O + 4\,C^2H^4O$
Äthylalkohol — Aldehyd

$\beta)$ $4\,C^2H^4O + 6\,Ca(ClO)^2 = 6\,Ca(OH)^2 + 4\,C^2HCl^3O$
Aldehyd — Chloral

$\gamma)$ $4\,C^2HCl^3O + 2\,Ca(OH)^2 = 2\,Ca(CHO^2)^2 + 4\,CHCl^3$
Chloral — Calciumformiat — Chloroform.

100 Tle. reiner Alkohol: $C^2H^5.OH$, liefern bei sorgfältiger Arbeit nahezu 100 Tle. Chloroform.

b) Aus Aceton. An Stelle des Äthylalkohols findet auch Aceton zur Chloroformdarstellung Verwendung. Nach Orndorff und Jessel werden zu diesem Zwecke 275 Tle. Chlorkalk von 33 Proz. Chlorgehalt mit 800 Tln. Wasser in einer Destillierblase angerührt und der Mischung allmählich eine Lösung von 22 Tln. Aceton in 70 Tln. Wasser zugesetzt. Die Reaktion vollzieht sich hierbei ohne Wärmezufuhr, so daß nur der Rest des gebildeten Chloroforms schließlich durch Erwärmen auszutreiben ist. Das Chloroform dürfte hierbei im Sinne nachstehender Gleichungen gebildet werden:

$\alpha)$ $2\,CH^3—CO—CH^3 + 3\,Ca(ClO)^2 = 3\,Ca(OH)^2 + 2\,CH^3—CO—CCl^3$
Aceton — Trichloraceton

$\beta)$ $2\,CH^3—CO—CCl^3 + Ca(OH)^2 = 2\,CHCl^3 + Ca(C^2H^3O^2)^2$
Trichloraceton — Chloroform — Calciumacetat.

Das nach obigen Verfahren unter sorgfältiger Abkühlung erhaltene Destillat bildet, namentlich nach Zusatz von etwas Wasser, zwei Schichten, von denen die untere aus Rohchloroform besteht. Behufs weiterer Reinigung trennt man letzteres von der darüberstehenden wässerigen Schicht mittels eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit Wasser aus und überläßt es hierauf einige Tage, unter häufigem Umschütteln oder unter Anwendung besonderer Mischvorrichtungen, der Einwirkung konzentrierter

[1]) Nach Goldberg soll der Prozeß nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4\,C^2H^5.OH + 8\,[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] = 2\,CHCl^3 + 13\,CaCl^2 + 3\,Ca(CHO^2)^2 + 8\,H^2O.$$

Schwefelsäure. Das Chloroform wird durch konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert, dagegen werden die demselben beigemengten anderweitigen Halogenverbindungen — gechlorte Äthane oder Acetone usw. — unter starker Bräunung oder Schwärzung zerstört. Diese Behandlung des Rohchloroforms mit konzentrierter Schwefelsäure ist so lange fortzusetzen und so oft zu wiederholen, bis die Säure nicht mehr gefärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so trennt man das Chloroform von der Schwefelsäure mittels eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um es vollständig von anhaftender Säure zu befreien, entwässert es durch wasserfreies Chlorcalcium und unterwirft es schließlich der Rektifikation.

c) Aus Chloral. 100 Tle. des durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigten Chlorals (siehe dort) werden in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Destillationsapparate durch allmählichen Zusatz von 150 Tln. Natron- oder Kalilauge von 15 Proz. zersetzt; das gebildete Chloroform wird alsdann überdestilliert und wie oben erörtert gereinigt:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl^3—COH} + NaOH = \underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + \underset{\text{Natriumformiat.}}{H—COONa}$$

d) Elektrolytisches Chloroform. Die elektrolytische Darstellung des Chloroforms ist bisher über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen. Es soll eine Bildung von Chloroform stattfinden, wenn eine in einem verbleiten Destillierapparate siedende Kochsalzlösung von 20 Proz., in welche Acetondampf vom Boden her eingeleitet wird, der Elektrolyse unterworfen wird. Die Flüssigkeit soll hierbei durch ein aus Kohlenschaufeln bestehendes Rührwerk, welches zugleich als Anode dient, bewegt werden. Stromstärke 5 bis 6 Amp. Bessere Ausbeuten an Chloroform sollen nach Trechcinski erzielt werden, wenn eine 50 Proz. $CaCl^2 + 6\,H^2O$ enthaltende, mit 1 bis 2 Proz. Alkohol versetzte Lösung bei 50 bis 73°, unter Anwendung von Platinblechelektroden, ohne Diaphragma, bei einer Stromdichte von 8 Amp. pro qdm der Elektrolyse unterworfen wird.

Chloroform-Pictet. Wird das Handelschloroform auf — 70 bis 80° abgekühlt, so scheidet sich das reine Chloroform in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus, während die etwa noch vorhandenen Verunreinigungen in den nicht kristallisierenden Anteilen verbleiben.

Salicylid-Chloroform. Das Salicylsäureanhydrid (Salicylid) verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform zu einer gut kristallisierenden Verbindung: $4\left[C^6H^4{}^{CO}_{O}>\right] + 2\,CHCl^3$, die schon beim Liegen an der Luft, schneller bei gelindem Erwärmen das gebundene Chloroform wieder verliert. Läßt man daher Rohchloroform mit Salicylid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so scheidet sich obige, in Chloroform schwer lösliche Verbindung in Kristallen aus, während die das Rohchloroform verunreinigenden Substanzen in dem im Überschuß angewendeten Rohchloroform gelöst bleiben. Durch gelindes Erwärmen der abgetropften und abgesogenen Kristalle des Chloroform-Salicylids resultiert alsdann reines Chloroform. Zu dem gleichen Zwecke kann auch das Ortho-Homosalicylid: $C^6H^3(CH^3)\,{}^{CO}_{O}>$, Verwendung finden.

Das durch Kristallisation (Pictet) oder mit Hilfe von Salicylid (Anschütz) gereinigte Chloroform muß zur Erzielung von Haltbarkeit, ebenso wie die reinen Chloroforme anderer Provenienz, mit 0,5 bis 1 Proz. Alkohol versetzt werden.

Eigenschaften. Das Chloroform bildet eine farblose, neutral reagierende Flüssigkeit von eigentümlich süßlichem Geruch und Geschmack. Das chemisch reine Chloroform siedet bei 760 mm Druck bei 62,05° und hat ein spez. Gew. von 1,5088 bei 10°, von 1,502 bei 15°, von 1,497 bei 17,75°, von 1,4936 bei 20°. Das spez. Gew. des Chloroformdampfes beträgt 4,199 (Luft = 1).

Da das reine Chloroform unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Licht sehr leicht eine Zersetzung erleidet, die sich durch Bildung von Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff usw. bemerkbar macht, dagegen diese Zersetzung nicht eintritt, bezüglich sich äußerlich nicht bemerkbar macht, wenn das Chloroform 0,3 bis 0,5 Proz. Äthylalkohol enthält, so findet dasselbe im chemisch reinen Zustande nie eine arzneiliche Anwendung, sondern stets nur mit einem Alkoholzusatz von 0,5 bis 1,0 Proz. — offizinelles Chloroform —. Ein solcher Gehalt von Alkohol erniedrigt jedoch sowohl das spez. Gew. als auch den Siedepunkt des Chloroforms; das nach der *Pharm. germ. Ed. IV* offizinelle, etwa 1,0 Proz. Alkohol enthaltende Chloroform besitzt infolgedessen nur ein spez. Gew. von 1,485 bis 1,489 bei 15° und einen Siedepunkt von 60 bis 62°.

Nach E. Biltz beträgt das spez. Gew. des Chloroforms:

bei	1/4	Proz.	Alkohol	bei	15,2°	= 1,4974
„	1/2	„	„	„	„	= 1,4936
„	1	„	„	„	„	= 1,4851
„	2	„	„	„	„	= 1,4702

Der Siedepunkt des Chloroforms liegt bei 760 mm Druck:

bei	1/4	Proz.	Alkohol	zwischen	61,3	und	61,9°
„	1/2	„	„	„	61,07	„	61,8
„	1	„	„	„	60,27	„	61,6
„	2	„	„	„	59,0	„	61,2

Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt das Chloroform zu einer kristallinischen Masse, die bei — 70° (Berthelot), — 62° (E. Haase), — 63,2° (Archibald) wieder schmilzt.

Das Chloroform ist nur schwierig entzündlich. Ein brennender Holzspan erlischt sogar, wenn er in Chloroformdampf eingesenkt wird. Mit Wasser ist das Chloroform nicht mischbar, indem 100 g Wasser bei 17,5° nur 0,712 g (nach Saint-Martin 0,64 g, nach A. Rex bei 20° 0,822 g) Chloroform lösen und Wasser von dem Chloroform nur in sehr geringer Menge (100 ccm Chloroform nehmen 0,15 ccm Wasser auf) aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Chloroforms besitzt einen süßlichen Geschmack.

Mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen mischt sich das Chloroform in allen Mengenverhältnissen. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure zersetzt das Chloroform beim

Erhitzen, unter Bildung kleiner Mengen von Chlorpikrin oder Nitrochloroform: $CCl^3(NO^2)$, einer öligen, die Schleimhäute heftig reizenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,66 bei 15° und dem Siedepunkte 112 bis 113° (Mills).

Neben dem Nitrochloroform werden bei obiger Einwirkung noch andere, besonders gasförmige Zersetzungsprodukte gebildet. Kaliumdichromat und Schwefelsäure bilden aus dem Chloroform Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$; Emmerling und Lengyel (s. I. anorgan. Teil, S. 480).

Chlor führt im direkten Sonnenlichte das Chloroform in Tetrachlormethan: CCl^4, über. Dieselbe Verbindung entsteht neben Chlorwasserstoff, Chlor, Tetrachloräthylen: C^2Cl^4, und Hexachloräthan: C^2Cl^6, beim Leiten des Chloroformdampfes durch ein glühendes Rohr. Jod löst sich in dem Chloroform mit intensiv blauvioletter, Brom mit braungelber Farbe auf. Auch Schwefel und Phosphor werden vom Chloroform in beträchtlicher Menge gelöst. Wird Chloroform mit Brom auf 160 bis 170° erhitzt, so geht es in farbloses Bromchloroform: $CBrCl^3$, über (Siedep. 104°; spez. Gew. 2,107 bei 19,5°).

Wasserstoff im *statu nascendi* verwandelt das Chloroform, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Dichlormethan: CH^2Cl^2, Monochlormethan: CH^3Cl, und schließlich in Methan: CH^4, selbst (s. S. 98). Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Chloroform ein. Amalgamiertes Aluminium zersetzt dagegen das Chloroform unter Abscheidung von Kohle und $AlCl^3$, sowie Entwickelung von Wasserstoff (K. A. Hofmann).

Alkoholische Kali- oder Natronlauge zerlegen das Chloroform in der Wärme vollständig in Chlormetall und ameisensaures Salz (Dumas):

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + 4\,KOH = 3\,KCl + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{CHKO^2} + 2\,H^2O$$

Als sekundäre Produkte entstehen bei dieser Reaktion Kohlenoxyd und Äthylen. Auch wässerige Kali- oder Natronlauge wirken beim Erwärmen allmählich in ähnlicher Weise auf Chloroform ein.

Erwärmt man eine wässerige Lösung von Chloroform mit alkalischer Kupferlösung (Fehlingscher Kupferlösung, s. unter Traubenzucker), so findet infolge der reduzierenden Einwirkung des zunächst gebildeten ameisensauren Alkalis eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul statt (Baudrimont). Die gleiche Reaktion vollzieht sich im Lichte schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit alkoholischem Ammoniak auf 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, wird das Chloroform in Chlorammonium und Cyanammonium: $NH^4.CN$, übergeführt (Heintz):

$$CHCl^3 + 5\,NH^3 = 3\,NH^4Cl + NH^4.CN.$$

Findet die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroform bei Gegenwart von Ätzkali statt, so vollzieht sich die Bildung des Cyanammoniums langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und vollständiger bei 100° im zugeschmolzenen Rohre (A. W. Hofmann):

$$CHCl^3 + 2\,NH^3 + 3\,KOH = 3\,KCl + NH^4.CN + 3\,H^2O.$$

Löst man eine Spur Chloroform in alkoholischer Ätznatronlösung, fügt letzterer einen Tropfen Anilin oder eine kleine Menge eines anderen primären Monamins zu und erwärmt alsdann das Gemisch gelinde, so findet die Bildung eines Isonitrils statt, welches sich durch das Auftreten eines durchdringenden, widrigen und betäubenden Geruches bemerkbar macht — Isonitrilreaktion —, z. B.:

$$CHCl^3 + 3\,NaOH + C^6H^5.NH^2 = C^6H^5.NC + 3\,NaCl + 3\,H^2O$$
Anilin Isobenzonitril.

Diese Reaktion ist nach A. W. Hofmann von solcher Empfindlichkeit, daß sich 1 Tl. Chloroform in 5000 bis 6000 Tln. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit nachweisen läßt. Man kann sich daher mit Vorteil dieser Reaktion bedienen, namentlich unter Ausführung von Vergleichsreaktionen, einesteils um kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, anderenteils um dasselbe von chloroformähnlichen Flüssigkeiten, wie Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Methylenchlorid, zu unterscheiden. Chloral: C^2HCl^3O, Bromoform: $CHBr^3$, Jodoform: CHJ^3, und Tetrachlormethan: CCl^4, verhalten sich bezüglich obiger Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform.

Fügt man eine Spur Chloroform zu einer Lösung von 0,1 g Resorcin in 1 bis 2 ccm Wasser, setzt dann einige Tropfen Kalilauge von 15 Proz. zu und erhitzt zum lebhaften Sieden, so nimmt die Mischung eine gelbrote Farbe an und zeigt, selbst bei starker Verdünnung, eine prächtige Fluorescenz. Chloral, Bromal, Bromoform und Jodoform liefern die gleiche Reaktion (C. Schwarz). Bei Anwendung von etwas mehr Kalilauge tritt unter obigen Bedingungen eine Rotfärbung ein.

Löst man einige Centigramm α- oder β-Naphtol in 1 bis 2 ccm starker Kalilauge (1 : 2), erwärmt auf etwa 50° und fügt eine geringe Menge Chloroform zu, so resultiert eine schön blau gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe an der Luft erst in Grün und dann in Braun übergeht. Bei Anwendung von α-Naphtol ist die Blaufärbung beständiger als bei Benutzung von β-Naphtol. Mit Säuren gibt diese blaue Lösung einen ziegelroten Niederschlag. Chloral, Bromal und Bromoform geben die gleiche Reaktion (Lustgarten).

Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich das Chloroform, bei Gegenwart von etwas Wasser, bei 0° zu einer weißen, kristallinischen, leicht zersetzbaren, lauchartig riechenden Verbindung, nach de Forcrand: $CHCl^3 + 2\,H^2S + 20\,H^2O$(?). Auch mit Wasser verbindet sich das Chloroform gegen 0° zu einem kristallinischen, leicht zersetzbaren Hydrate: $CHCl^3 + 18\,H^2O$.

Das Chloroform werde im Dunkeln in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Anwendung. Das Chloroform findet als Anästheticum in der Chirurgie eine ausgedehnte Anwendung, da dasselbe bei längerem Einatmen seiner Dämpfe Bewußtsein und Schmerzempfindung aufhebt. Auch als Lösungsmittel für Fette, Harze, Alkaloide und besonders für Kautschuk wird das Chloroform benutzt. Geringe Mengen von Chloroform üben antiseptische Wirkungen aus.

Nachweis des Chloroforms in toxikologischen Fällen.

Ist die Menge des Chloroforms, welche in dem zu prüfenden Untersuchungsobjekte vorhanden ist, keine allzu geringe, so wird sich dieselbe meist schon durch den eigentümlich süßlichen Geruch desselben, bzw. des Destillates bemerkbar machen.

Um das Chloroform in geringer Menge aus einem Untersuchungsobjekte abzuscheiden, säuere man dasselbe in wohl zerkleinertem Zustande mit Phosphorsäure an, füge 1 ccm bis 2 ccm Alkohol zu und unterwerfe alsdann das Gemenge der Destillation im Wasserbade. Das unter sorgfältiger Kühlung (das Kühlrohr tauche in wenige Tropfen Alkohol ein) erhaltene alkoholische Destillat enthält alsdann das Chloroform in Lösung. Zum Nachweise desselben teile man das Destillat in fünf Teile, hebe den einen als *Corpus delicti* auf, verwende den anderen zur Ausführung der Isonitrilreaktion, den dritten und vierten zur Ausführung der Resorcin- und Naphtolreaktion (s. oben) und den Rest zur Überführung des Chloroforms in Cyanammonium.

Behufs Überführung des Chloroforms in Cyanammonium, bezüglich in Cyankalium, versetze man das alkoholische Destillat mit etwas gepulvertem Chlorammonium, füge alkoholische Ätzkalilösung zu und erwärme das Gemisch einige Zeit ganz gelinde im Wasserbade. Sicherer und ohne jeden Verlust gelingt die Überführung, wenn man obiges Gemisch in eine mit gutem Glasstopfen fest verschlossene Flasche gibt oder es in ein Glasrohr, welches etwa $^1/_4$ damit angefüllt ist, einschmilzt und alsdann eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das auf die eine oder andere Weise gebildete Cyankalium (vgl. oben) ist schließlich nach dem Verjagen des Alkohols als solches, nach den unter Cyanwasserstoff angegebenen Reaktionen, nachzuweisen.

Soll die Menge des Chloroforms quantitativ bestimmt werden, so versetze man a) obiges alkoholische Destillat, welches unter Anwendung einer gewogenen Menge des Untersuchungsobjektes erhalten wurde, mit chlorfreier alkoholischer Kalilauge, erwärme drei Stunden lang am Rückflußkühler oder in einer mit Glasstopfen dicht verschlossenen Flasche im Wasserbade, verdampfe den Alkohol, bestimme das gebildete Chlorkalium, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, gewichts- oder maßanalytisch (nach Volhard, s. I. anorgan. Teil, S. 1101) und berechne aus dem Chlorgehalt die Menge des vorhanden gewesenen Chloroforms [3 Cl (106,5 Gewtle.) = $CHCl^3$ (119,5 Gewtle.)].

b) Die quantitative Bestimmung des Chloroforms kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man obiges alkoholische Destillat, nach Zusatz von etwas Wasser und wenig Calciumcarbonat (zur Bindung von etwa vorhandener Salzsäure), auf 60 bis 70° erwärmt, hierauf einen langsamen Luftstrom durch diese Flüssigkeit leitet und die Dämpfe über eine 10 bis 15 cm lange Schicht von chlorfreiem Ätzkalk, der in einem Verbrennungsrohre zum schwachen Glühen erhitzt ist, streichen läßt. Das hierdurch erzeugte Chlorcalcium ist schließlich, entsprechend dem Chlorkalium (s. oben), zu bestimmen.

Die nach b) erhaltenen chloroformhaltigen Dämpfe können auch durch ein zum schwachen Glühen erhitztes Verbrennungsrohr, welches eine 20 bis 25 cm lange Schicht von grob gepulvertem Glas enthält, geleitet und der hierdurch gebildete Chlorwasserstoff dann in Silbernitratlösung eingeführt werden (Ludwig). Aus der Menge des gebildeten AgCl ist dann das Chloroform zu berechnen:

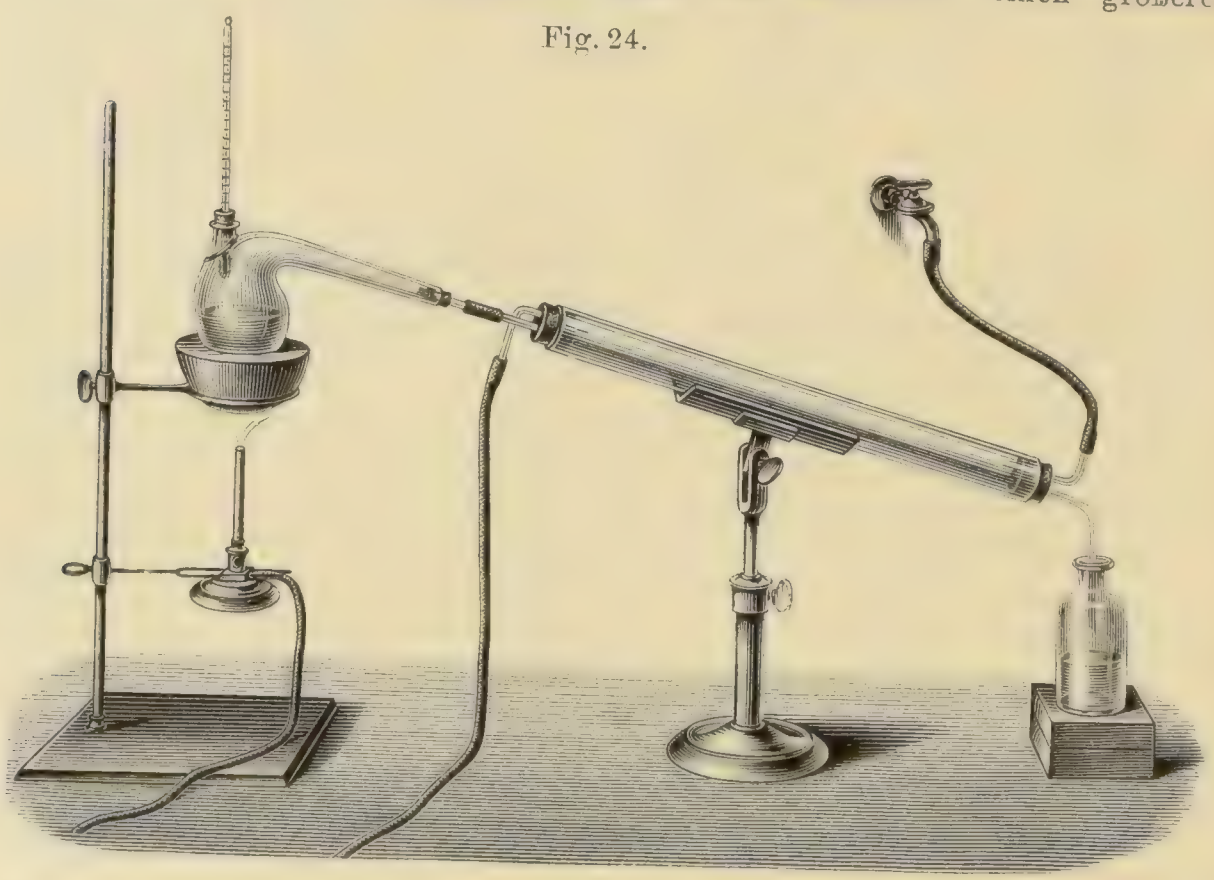
$$CHCl^3 + H^2O = CO + 3\,HCl.$$

Prüfung des Chloroforms.

Die gute Beschaffenheit des offizinellen Chloroforms ergibt sich zunächst durch den süßlichen, durchaus nicht erstickenden Geruch und die vollständige Flüchtigkeit. Zur Konstatierung der letzteren lasse man 5 ccm des zu prüfenden Chloroforms freiwillig, vor Staub geschützt, auf einem Uhrglase verdunsten: es finde vollständige Verflüchtigung statt und hinterbleibe weder ein fester, noch ein ölig flüssiger, unangenehm riechender Rückstand. Übergießt man nach der Verdunstung das betreffende Uhrglas mit etwas reiner konzentrierter Schwefelsäure, so erleide letztere beim Umschwenken keine Gelb- oder Braunfärbung: fremde Halogenverbindungen usw.

Das spez. Gew. des Chloroforms betrage, je nach dem Alkoholgehalte, bei 15° 1,492 bis 1,496 (0,5 Proz. Alkohol), bzw. 1,485 bis 1,489 (etwa 1 Proz. Alkohol). Ein niedrigeres spez. Gew. weist auf einen größeren

Fig. 24.



Alkoholgehalt hin, ein wesentlich höheres spez. Gew. auf eine Beimengung von Tetrachlormethan.

Siedepunkt. Das Chloroform siede bei 760 mm Druck konstant zwischen 60,5 bis 62° und destilliere innerhalb dieses Intervalles vollständig über. Vergleiche die Bestimmung des Siedepunkts I. anorgan. Teil, S. 26 u. f. Ein größerer Alkoholgehalt als 0,5 bis 1 Proz. erniedrigt den Siedepunkt (s. oben), ein Gehalt an Tetrachlormethan, gechlorten Äthanen, Amylverbindungen usw. erhöht denselben, namentlich am Ende der Destillation.

Behufs Anwendung des Chloroforms als Anästheticum dürfte es sich meist in der Praxis empfehlen, das käufliche, etwas alkoholhaltige Präparat vor dem Gebrauche einer nochmaligen Rektifikation im Wasserbade (Fig. 24) zu unterwerfen, hierbei die zwischen 60,5 und 62° übergehenden Anteile zu sammeln und nur diese zu obigem Zwecke zu verwenden. Die ersten Anteile des Destillates sind gewöhnlich durch eine Spur Wasser getrübt; dieselben können jedoch leicht durch Schütteln mit einigen Körnchen frisch geglühter reiner Pottasche geklärt werden. Sauer reagierendes Chloro-

form werde zur Reinigung mit $^1/_2$ Vol. Wasser, dem etwas Sodalösung zugesetzt ist, wiederholt geschüttelt, nach der Scheidung mit wenig Chlorcalcium entwässert, alsdann von dem Chlorcalcium abgegossen und nach Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Proz. absolutem Alkohol, wie oben erörtert ist, rektifiziert.

Neutrale Reaktion. Schüttelt man 2 ccm des zu prüfenden Chloroforms mit 2 ccm Wasser, welches durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung violett gefärbt ist, so trete keine Farbenveränderung ein. Diese Reaktion gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man die gleiche Menge des mit Lackmuslösung versetzten Wassers als Vergleichsobjekt verwendet.

Chlorwasserstoff, Aldehyd. Übergießt man das zu prüfende Chloroform (2 ccm) mit einem gleichen Volum Sibernitratlösunlg (1 : 40), so mache sich nach kräftigem Schütteln, selbst auch nach längerer Zeit, weder eine weißliche Trübung: Salzsäure, noch eine Reduktion der Silberlösung: Aldehyd, bemerkbar. Das eventuell gebildete Chlorsilber scheidet sich meist in Gestalt einer weißlichen, an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten befindlichen Zone ab. Letztere Prüfung läßt sich auch in alkoholischer Lösung ausführen. Die Gegenwart von Aldehyd kann auch durch Einsenken eines Stückchens festen Ätzkalis in das zu prüfende Chloroform dargetan werden: allmählich eintretende Gelbfärbung des Ätzkalis und des Chloroforms.

Noch empfindlicher läßt sich die Gegenwart von Aldehyd durch Schütteln von 5 ccm Chloroform mit einigen Tropfen Nesslerschen Reagens (s. I. anorgan. Teil, S. 147) nachweisen: sofortige gelbrote, allmählich grau werdende Ausscheidung.

Freies Chlor. In eine wässerige Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium (1 : 20) lasse man einige Tropfen des zu prüfenden Chloroforms fallen und schüttele die Mischung tüchtig durch. Bei Abwesenheit von freiem Chlor bleibt das Chloroform ungefärbt, wogegen anderenfalls infolge einer Abscheidung von Jod eine mehr oder minder intensive Violett-Rotfärbung desselben eintritt. Ebenso wenig mache sich beim Schütteln von 2 ccm Chloroform mit 2 ccm Wasser und 0,5 ccm Jodkalium- oder Jodzinkstärkelösung eine Blaufärbung bemerkbar.

Fremde Halogenverbindungen. Schüttelt man das Chloroform (10 ccm) in einem mit reiner konzentrierter Schwefelsäure zuvor sorgfältig ausgespülten Glasstopfenglase, vor Licht geschützt, häufig mit einem gleichen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates innerhalb einer Stunde durchaus keine Färbung. Enthält das Chloroform dagegen andere Halogenverbindungen, wie Äthylidenchlorid oder andere gechlorte Äthane oder gechlorte Amylverbindungen, so färbt sich die Schwefelsäure, besonders an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, bald mehr oder minder intensiv gelb oder bräunlich.

Tetrachlormethan: CCl^4.

Molekulargewicht: 154 (*153,8 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 7,80; Cl: 92,20.)

Syn.: *Carboneum chloratum*, *Carboneum bichloratum*, Kohlenstofftetrachlorid, Carbontetrachlorür, Perchlormethan, Perchlormethylchlorür, Vierfach-Chlorkohlenstoff (Zweifach-Chlorkohlenstoff) [1].

Geschichtliches. Das Tetrachlormethan ist 1839 von Regnault entdeckt worden.

[1]) Diese Bezeichnung entspricht der alten Formel C^2Cl^4 oder CCl^2 ($C = 6$).

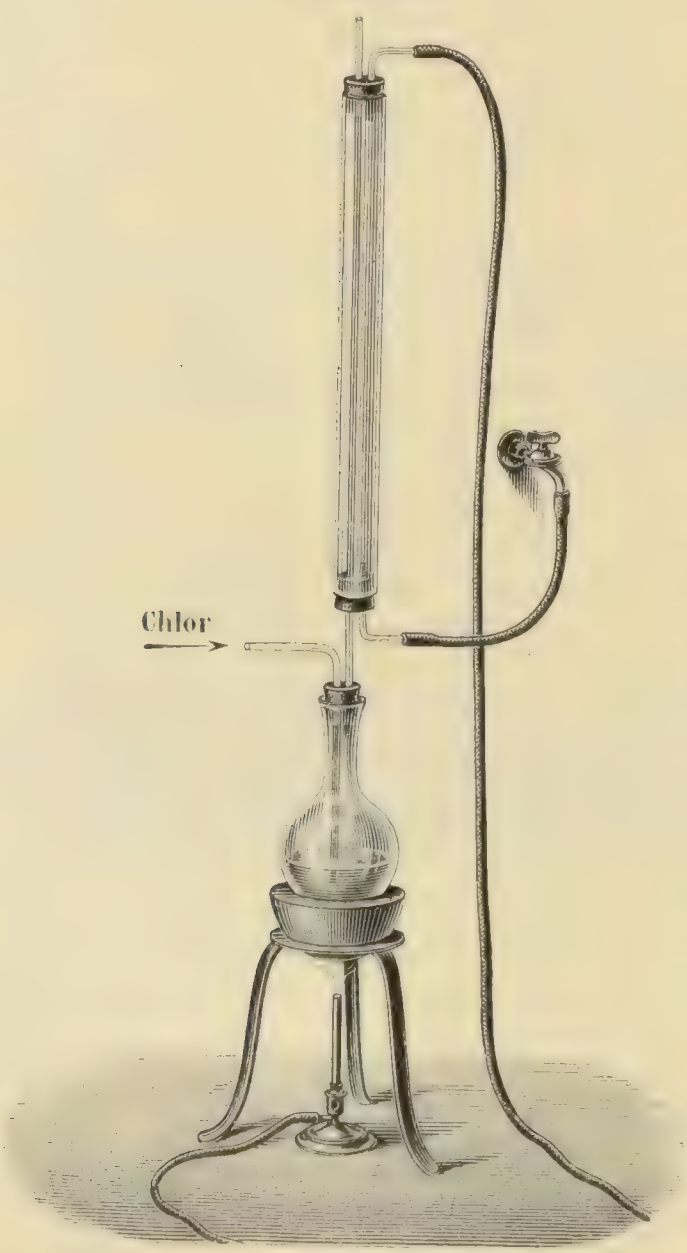
Das Tetrachlormethan entsteht als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Methan und seine Substitutionsprodukte, sowie bei der Einwirkung von Chlorjod auf viele organische Verbindungen bei erhöhter Temperatur.

Darstellung. In einem Kolben, welcher mit einem aufrecht stehenden Liebigschen Kühler — Rückflußkühler — in Verbindung steht (Fig. 25), erhitze man im Wasserbade ein beliebiges Quantum Chloroform, dem eine kleine Menge Jod zugesetzt ist, zum Sieden und leite in letzteres im Sonnenlichte so lange trockenes Chlorgas ein, als sich noch aus dem Kühler eine Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht:

$$CHCl^3 + 2\,Cl = CCl^4 + HCl.$$

Während dieser Operation ist mittels des Liebigschen Kühlers sorgfältig zu kühlen, damit die aus dem Kolben entweichenden Chloroformdämpfe sich wieder verdichten und in letzteren zurückfließen. Ist die Einwirkung des Chlors beendet, so ist das Produkt durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, hierauf mittels Chlorcalcium zu entwässern und schließlich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer im Wasserbade (vgl. Fig. 24) zu rektifizieren. Siedep. 76 bis 78°.

Fig. 25.



Technisch wird das Tetrachlormethan durch längeres Einleiten von Chlor in Schwefelkohlenstoff, der auf 20 bis 40° erwärmt ist, neben Chlorschwefel: S^2Cl^2, sowie etwas C^2Cl^4 und C^2Cl^6, erhalten. Sobald das Reaktionsprodukt eine intensiv gelbe Farbe angenommen hat, wird dasselbe zum Sieden erhitzt, hierauf das Tetrachlormethan im Wasserbade abdestilliert und durch Schütteln mit Wasser und Natronlauge (zur Zersetzung des S^2Cl^2) gereinigt.

$$CS^2 + 6\,Cl = CCl^4 + S^2Cl^2.$$

Durch Zusatz von etwas $SbCl^3$ oder $AlCl^3$ wird die Einwirkung des Chlors auf den Schwefelkohlenstoff sehr gefördert.

Auch durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff (76 kg) mit Chlorschwefel (405 kg), bei Gegenwart von etwas Eisenpulver (500 g) oder von etwas Eisenchlorid, in einem verbleiten, mit Rückflußkühler versehenen eisernen Kessel auf 60° wird Tetrachlormethan technisch dargestellt (Müller und Dubois):

$$CS^2 + 2\,S^2Cl^2 = CCl^4 + 6\,S.$$

Die vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossene Flüssigkeit wird dann der fraktionierten Destillation unterworfen und das erhaltene Tetrachlormethan schließlich noch, wie oben angegeben, von S^2Cl^2 befreit.

Eigenschaften. Das Tetrachlormethan ist eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser fast unlösliche (0,08 : 100) Flüssigkeit, welche bei 76 bis 77° siedet und unter — 25° kristallinisch erstarrt. Das spez. Gew. beträgt 1,599 bei 15°.

Alkoholische Ätzkalilösung führt das Tetrachlormethan in Chlorkalium und Kaliumcarbonat über:

$$CCl^4 + 6\,KOH = 4\,KCl + K^2CO^3 + 3\,H^2O.$$

Naszierender Wasserstoff verwandelt das Tetrachlormethan, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Chloroform, Methylenchlorid, Chlormethyl und selbst in Methan (vgl. S. 98). Mit alkoholischer Kalilösung und Anilin gibt das Tetrachlormethan die Isonitrilreaktion.

Leitet man das Tetrachlormethan durch ein glühendes Rohr, so wird es gespalten in Chlor, Hexachloräthan (sog. Anderthalb-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^6, und Tetrachloräthylen (sog. Einfach-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^4:

$$2\,CCl^4 = C^2Cl^6 + 2\,Cl$$
$$C^2Cl^6 = C^2Cl^4 + 2\,Cl.$$

Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird das Tetrachlormethan in Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, verwandelt.

Das Tetrachlormethan ist besonders von englischen Ärzten als Anästheticum empfohlen worden, jedoch als solches kaum zur Anwendung gelangt. Dasselbe dient dagegen, an Stelle von Chloroform, als Lösungsmittel für organische Verbindungen, sowie als Ersatz für Benzin: Benzinoform.

Prüfung. Das Tetrachlormethan rieche nicht nach Schwefelkohlenstoff. Zum Nachweis desselben unterwerfe man die ersten Anteile des Destillats der Xanthogensäurereaktion (s. Senföl). Die sonstige gute Beschaffenheit des Tetrachlormethans ergibt sich durch die vollständige Flüchtigkeit, das richtige spez. Gew., den konstanten Siedepunkt, die neutrale Reaktion, die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzäure, sowie die Indifferenz gegen Schwefelsäure (siehe unter Chloroform).

Mit den im vorstehenden besprochenen Chlorsubstitutionsprodukten des Methans korrespondieren sowohl in der Zusammensetzung als auch im wesentlichen in den Eigenschaften die Brommethane:

CH^3Br: Monobrommethan oder Brommethyl,
CH^2Br^2: Dibrommethan oder Methylenbromid,
$CHBr^3$: Tribrommethan oder Bromoform,
CBr^4: Tetrabrommethan oder Vierfach-Bromkohlenstoff.

Monobrommethan: CH^3Br (Brommethyl, Methylbromid), wird erhalten durch Sättigen von Methylalkohol mit Bromwasserstoff, oder besser durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von 6 Tln. Brom zu einem abgekühlten Gemisch aus 1 Tl. rotem Phosphor und 4 Tln. Methylalkohol, und schließliches gelindes Erwärmen des Produktes. Das gasförmig entweichende Brommethyl ist ähnlich wie das Chlormethyl (s. S. 163) zu reinigen und zu kondensieren:

$$P + Br^3 = PBr^3$$
$$3\,CH^3.OH + PBr^3 = 3\,CH^3Br + H^3PO^3.$$

Farblose, bei + 4,5° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,732 bei 0°. Gibt mit Wasser bei 0° ein kristallinisches Hydrat.

Dibrommethan: CH^2Br^2 (Methylenbromid), ist eine schwere, bis jetzt wenig untersuchte Flüssigkeit, welche entsprechend dem Dichlormethan durch Eintragen von Brom in Methylenjodid, welches sich unter Wasser befindet, bereitet wird. Siedep. 98,5°; spez. Gew. 2,4985 bei 15°.

Tribrommethan: $CHBr^3$.

Molekulargewicht: 253 (*252,89 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 4,75; H: 0,40; Br: 94,85.)

Syn.: *Bromoformium*, *Formylum tribromatum*, Bromoform.

Geschichtliches. Das Bromoform ist von Loewig 1832 entdeckt worden. In der Neuzeit findet dasselbe arzneiliche Verwendung, und zwar zum internen Gebrauche.

Das Bromoform findet sich nicht selten als Verunreinigung in dem käuflichen Brom, wahrscheinlich infolge der Einwirkung des letzteren auf die organischen Verbindungen, welche in den zur Bromdarstellung verwendeten Laugen enthalten sind. Bromoform entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom auf Citronensäure, Äpfelsäure, Eiweißstoffe und zahlreiche andere kohlenstoffreiche organische Verbindungen. Es wird ferner gebildet als Nebenprodukt bei der Bromaldarstellung, bei der Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Äthylalkohol (nicht dagegen auf Methylalkohol), Aceton usw. sowie bei der Zerlegung des Bromals: C^2HBr^3O, durch Kalilauge.

Darstellung. a) Bromal werde mit Kali- oder Natronlauge destilliert (Loewig). b) Kalkmilch (80 g CaO : 400 g H^2O) werde mit Aceton (80 g) versetzt, hierauf auf 45 bis 50° erwärmt und alsdann der Mischung, unter Umschütteln, allmählich Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt. Nachdem sich die Einwirkung vollzogen hat, wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und dann sofort der Destillation unterworfen. Hierauf werde das im ersten Teile des Destillates ausgeschiedene Bromoform zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, dann durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1:10) entsäuert, mittels wasserfreien Chlorcalciums entwässert und schließlich in einer tubulierten Retorte mit eingesenktem Thermometer rektifiziert: Siedep. 149 bis 150°.

Elektrolytisch wird nach P. Coughlin Bromoform gewonnen, indem eine Lösung von 25 g Bromkalium in 75 ccm Wasser und 10 ccm Aceton bei 25° bei einer Anodenstromstärke von 3,8 Ampère auf 1 qcm elektrolysiert wird:

$$6\,Br + CH^3—CO—CH^3 + H^2O = CHBr^3 + CH^3—CO.OH + 3\,HBr.$$

Eigenschaften. Das Bromoform bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche alkoholfrei bei 149 bis 150° siedet und ein spez. Gew. von 2,9045 bei 15° besitzt. Bei + 7,5° erstarrt das reine Bromoform zu einer festen, kristallinischen Masse. In Wasser ist das Bromoform fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther.

Durch den Einfluß von Luft und Licht erleidet das Bromoform noch leichter eine Zersetzung als das Chloroform; dasselbe ist daher in wohl verschlossenen Gefäßen im Dunkeln, mit Zusatz von 0,5 bis 1 Proz. Alkohol, aufzubewahren. Ein Bromoform mit einem Gehalte von 1 Proz. Alkohol erstarrt bei + 7°, siedet bei 148 bis 150° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 2,829 bis 2,833.

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Bromoforms ergibt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit und Flüchtigkeit, sowie den Siedep. 148 bis 150°, das spez. Gew. 2,829 bis 2,833 bei 15° und das Erstarren bei + 7°. Werden 2 ccm Bromoform mit 2 ccm Wasser geschüttelt,

so röte letzteres blaues Lackmuspapier sofort nicht und erleide durch sofortigen Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung keine Trübung: Bromwasserstoff.

Beim Schütteln von 2 ccm Bromoform mit 2 ccm Wasser und 0,5 ccm Jodkalium- oder Jodzinkstärkelösung trete sofort keine Blaufärbung ein: Brom. Werden 5 ccm Bromoform mit 5 ccm reiner Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure gespülten Glasstopfenglase vor Licht geschützt geschüttelt, so färbe sich die Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht bräunlich: fremde Bromverbindungen.

Tetrabrommethan: CBr^4 (Vierfach-Bromkohlenstoff, Carbontetrabromür), entsteht beim Erhitzen von Jodoform mit Brom auf 180°, sowie beim längeren Erhitzen von Bromoform mit Brom oder von 2 Tln. Schwefelkohlenstoff mit 14 Tln. Brom, bei Gegenwart von 3 Tln. Jod, auf 150 bis 160° in zugeschmolzenen Röhren. Bequemer wird das Tetrabrommethan erhalten, wenn man 1 ccm Aceton in 1000 ccm Wasser löst, 100 bis 150 ccm Natronlauge von etwa 10 Proz. und alsdann 5 ccm Brom zusetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist CBr^4 in reichlicher Menge ausgeschieden (Wallach).

Tafelförmige, in Wasser unlösliche, bei 92,5° schmelzende Kristalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam sublimieren. Siedep. 188 bis 189°.

Jodsubstitutionsprodukte des Methans.

Von Jodsubstitutionsprodukten des Methans sind bekannt:

CH^3J: Monojodmethan oder Jodmethyl,
CH^2J^2: Dijodmethan oder Methylenjodid,
CHJ^3: Trijodmethan oder Jodoform,
CJ^4: Tetrajodmethan oder Vierfach-Jodkohlenstoff.

Monojodmethan: CH^3J (Jodmethyl), wird erhalten durch allmähliches Eintragen von 10 Tln. Jod in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. roten Phosphors und 4 Tln. Methylalkohols und schließliches Destillieren der Mischung, nach 24stündigem Stehen, bei guter Kühlung. Das Kühlrohr tauche in wenig Wasser ein, welches sich in einem Scheidetrichter befindet. Das Destillat werde mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und schließlich im Wasserbade rektifiziert (Personne).

$$P + J^3 = PJ^3$$
$$3\,CH^3.OH + PJ^3 = 3\,CH^3J + H^3PO^3.$$

Das Jodmethyl ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherisch riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 44 bis 45° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 2,295 besitzt.

Das Jodmethyl findet vielfache Anwendung zur Herstellung methylierter Teerfarben und zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen.

Dijodmethan: CH^2J^2 (Methylenjodid), tritt unter verschiedenen Bedingungen als Zersetzungsprodukt des Jodoforms auf (s. dort).

Darstellung. Auf einem Kolben von etwa ein Liter Inhalt befestigt man einen senkrecht stehenden Kühlapparat (vgl. Fig. 25 a. S. 174) mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-förmigen Rohre in Verbindung steht. In den Kolben bringt man alsdann 200 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,67 (Siedep. 127°) und 50 g Jodoform, erhitzt bis zum Kochen und trägt durch den aufrechtstehenden verschließbaren Schenkel des T-Rohres Phosphor in sehr kleinen Stücken so lange ein, bis sich bei

längerem Kochen der Kolbeninhalt nicht mehr braun färbt. Das sich entwickelnde Jodwasserstoffgas entweicht durch den anderen, wagerecht stehenden Schenkel des T-Rohres:

$$CHJ^3 + HJ = CH^2J^2 + 2\,J.$$

Da das nach vorstehender Gleichung ausgeschiedene Jod durch den zugefügten Phosphor zu Jodphosphor gebunden wird, dieser aber durch das vorhandene Wasser wieder Jodwasserstoff liefert, so kann man nach Beendigung der ersten Reaktion abwechselnd neue Mengen von Jodoform und Phosphor in den Kolben eintragen und so mit derselben Quantität Jodwasserstoffsäure neue Mengen von Methylenjodid erzeugen (A. Baeyer).

Nach Beendigung der Reaktion scheide man das Methylenjodid durch Wasser ab, wasche es wiederholt mit Wasser, alsdann mit verdünnter Sodalösung (1 : 10), entwässere es mit Chlorcalcium und unterwerfe es schließlich der Rektifikation: Siedep. 180 bis 182°.

Eigenschaften. Das Methylenjodid ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, süßlich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche bei 180 bis 182° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 3,3326 besitzt. In der Kälte erstarrt das Methylenjodid zu einer blätterig-kristallinischen Masse, die bei + 4° schmilzt.

Das Methylenjodid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methylenchlorid, sowie zur mechanischen Gesteinsanalyse.

Trijodmethan, CHJ^3.

Molekulargewicht: 394 (*393,92 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 3,05; H: 0,25; J: 96,70.)

Syn.: *Jodoformium, Formylum trijodatum (Carboneum jodatum)*, Jodoform, Formyltrijodid.

Geschichtliches. Das Jodoform ist 1822 von Sérullas entdeckt und zunächst als Jodkohlenstoff (daher die veraltete Bezeichnung: *Carboneum jodatum*) beschrieben worden. Die richtige Zusammensetzung ist erst von Dumas 1834 ermittelt. Vorschriften zur Darstellung des Jodoforms behufs arzneilicher Anwendung gaben besonders Filhol und Bouchardat (1837). Eine ausgedehnte Anwendung als Antiseptikum findet das Jodoform erst seit 1880.

Das Jodoform entsteht, wenn Jod bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien auf wässerigen Äthylalkohol einwirkt. Auch Aldehyd, Essigäther, Aceton, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweißstoffe und viele andere organische Verbindungen, nicht dagegen reiner Methylalkohol, liefern bei gleicher Behandlung Jodoform.

Darstellung. a) Man löst 2 Tle. kristallisierten Natriumcarbonats in 10 Tln. Wasser auf, fügt 1 Tl. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu, erwärmt das Gemisch in einem Kolben im Wasserbade auf 60 bis 80° und trägt allmählich 1 Tl. zerriebenen Jods ein. Sobald die braune Färbung der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist, läßt man dieselbe langsam erkalten, sammelt die ausgeschiedenen gelben Kristallflitter von Jodoform nach etwa zwölf Stunden auf einem Filter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und trocknet schließlich die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier oder kristallisiert sie aus heißem Alkohol um.

Die auf diese Weise zu erzielende Ausbeute an Jodoform beträgt etwa 20 Proz. von dem angewendeten Jod; die übrigen 80 Proz. bleiben in Gestalt

von Jodnatrium und Natriumjodat in der Mutterlauge. Um letztere Verbindungen nutzbar zu machen, löse man in der Jodoformmutterlauge von neuem 2 Tle. kristallisierten Natriumcarbonats auf, füge 1 Tl. Alkohol zu, erwärme auf 60 bis 80° und leite in die Flüssigkeit einen langsamen Chlorstrom ein, solange noch eine Ausscheidung von Jod und Wiederentfärbung der Flüssigkeit durch Jodoformbildung stattfindet. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden. An Stelle des Chlors kann zweckmäßig auch Brom, welches tropfenweise zuzusetzen ist, Verwendung finden. Das nach Verlauf von 12 Stunden aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedene Jodoform ist alsdann ebenfalls zu sammeln und, wie oben erörtert, auszuwaschen, zu trocknen oder umzukristallisieren (Filhol).

Die Gesamtausbeute an Jodoform wird einschließlich der zweiten Abscheidung etwa 40 bis 50 Proz. vom angewendeten Jod betragen.

Aus den letzten Mutterlaugen von der Jodoformdarstellung läßt sich das Jod durch Eindampfen und Destillieren des Rückstandes mit Eisenchlorid (s. I. anorgan. Teil, S. 278) wiedergewinnen.

b) Eine größere Ausbeute an Jodoform wird nach folgendem Verfahren gewonnen. 100 g Jod werden allmählich in 320 g erwärmte Natronlauge von 10 Proz. eingetragen, der erkalteten, farblosen Flüssigkeit 20 g Aceton und alsdann nach und nach 100 g gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist, und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltriert. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 g Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind zu wiederholen, bis durch Salzsäure keine Jodausscheidung mehr erfolgt. Ist dieser Punkt erreicht, so kann, wie oben erörtert, durch vorsichtiges Einleiten von Chlor oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung und abermaligen Zusatz von etwas Natronlauge eine weitere Jodoformausscheidung aus dem letzten Filtrat bewirkt werden. Die gesamten Jodoformausscheidungen (etwa 180 g) sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukristallisieren (Denner, E. Schmidt).

c) Aus den Rückständen von der Jodkaliumdarstellung läßt sich Jodoform gewinnen, indem man 50 Tle. Jodkalium, 6 Tle. Aceton und 2 Tle. Ätznatron in 1 bis 2 Litern kalten Wassers löst und dann Natriumhypochloritlösung zusetzt, bis keine Jodoformabscheidung mehr stattfindet (Sulliot und Raynaud).

d) Das *Jodoformium absolutum* des Handels soll durch Elektrolyse einer wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 10), der etwas Alkohol oder Aceton ($^1/_{15}$) zugesetzt ist, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäureanhydrid dargestellt werden (E. Schering). F. Foerster und W. Mewes empfehlen für die elektrolytische Darstellung des Jodoforms die folgende Versuchsanordnung: In einem mit Gummistopfen verschließbaren, 500 ccm fassenden Batteriebecher werden 400 ccm einer wässerigen Lösung, welche 60 g Jodkalium, 20 g Soda und 80 ccm Alkohol enthält, bei 60 bis 65° der Elektrolyse bei 2 Ampère-Quadratdecimeter Stromdichte unterworfen. In den Gummistopfen sind die in Glasröhren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte zu den parallel aufgehängten Platinelektroden, von denen die Anode 85 qcm Oberfläche hat, eingefügt. Die spiralig aufgewundene Kathode ist in Pergamentpapier einzuhüllen. In den Gummistopfen ist ferner ein zwischen die Elektroden eintauchendes Gaszuleitungsrohr, sowie ein Gasableitungsrohr eingesetzt. Während der Elektrolyse wird durch die Flüssigkeit langsam CO^2 geleitet:

I. $KJ + H^2O = J + KOH + H$

II. $C^2H^6O + 10\,J + H^2O = CHJ^3 + CO^2 + 7\,HJ.$

Wird anfänglich hierbei der Jodkaliumgehalt der Lösung konstant erhalten und der weitere Jodkaliumzusatz erst von einem geeigneten Zeitpunkte an unterbrochen, so sollen 80 Proz. des angewendeten Jodkaliums in Jodoform verwandelt werden.

Die Jodoformbildung, welche nach den Methoden a) und b) stattfindet, läßt sich vorläufig nicht durch eine einfache Gleichung interpretieren. Nach c) verläuft der Prozeß vielleicht im Sinne folgender Gleichungen:

$$KJ + NaClO = NaCl + KJO$$
$$3\,KJO + C^3H^6O = CHJ^3 + C^2H^3KO^2 + 2\,KOH$$

Aceton — Kaliumacetat.

Eigenschaften. Das Jodoform bildet kleine, gelbe, nach Safran riechende, hexagonale Blättchen oder Täfelchen von etwa 4,0 spez. Gew. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung bei Lichtabschluß kann das Jodoform leicht in großen, sechsseitigen, glänzenden, citronengelben Kristallen erhalten werden.

In Wasser ist das Jodoform nahezu unlöslich; in Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse von etwa 1 : 50, beim Kochen von 1 : 10. An Äther erfordert das Jodoform 5,6 Tle., an absolutem Alkohol 25 Tle., an Eisessig 75 Tle. (bei 15°) zur Lösung. Die alkoholische Lösung des Jodoforms besitzt einen unangenehm süßlichen Geschmack. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist das Jodoform leicht löslich. Auch von fetten und ätherischen Ölen, sowie von Petroleumäther wird es, namentlich in der Wärme, gelöst.

Nach G. Vulpius lösen bei gewöhnlicher Temperatur: Glycerin kaum 0,5, Olivenöl 2 (bei 100° 20 Proz.), Petroleumäther 1, Petroleumbenzin 1,5, Terpentinöl 4, Lavendelöl 7, Nelkenöl 8, Fenchelöl 9, Citronenöl 9, Rosmarinöl 9, Zimtöl 14, Kümmelöl 16 Proz. Jodoform.

Obschon das Jodoform erst bei 119° schmilzt, verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Für sich ist das Jodoform nicht destillierbar, dagegen verflüchtigt es sich leicht und ohne Zersetzung mit den Wasserdämpfen. Rasch für sich erhitzt, zersetzt sich das Jodoform unter Abscheidung von Jod.

Das Jodoform ist im allgemeinen leichter zersetzbar als das Chloroform. Schon im Lichte erleidet es im trockenen und im feuchten Zustande, unter Abgabe von Jod, allmählich eine Zersetzung. Eine Lösung des Jodoforms in reinem (über Ätzkali rektifiziertem) Äther wird durch das Licht allein nicht zersetzt, wohl aber unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft. Der gewöhnliche Äther bewirkt dagegen eine Jodabscheidung, infolge einer geringen, darin enthaltenen Verunreinigung (vgl Äther), welche sich durch Ätzkali entfernen läßt. Letztere Zersetzung wird durch Lichtabschluß verzögert, aber nicht verhindert. Auch die Lösungen des Jodoforms in Chloroform färben sich bei Zutritt von Sonnenlicht und Luft rot, bezüglich violett, infolge einer Abscheidung von Jod. Durch Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohre zersetzt sich das Jodoform in Methylenjodid: CH^2J^2, und

andere, nicht näher bekannte Produkte. Methylenjodid wird ferner gebildet durch Erhitzen des Jodoforms mit Natriumäthylat oder mit alkoholischer Kalilauge:

$$CHJ^3 + KOH = CH^2J^2 + KJ + O.$$

Durch den nach vorstehender Gleichung frei werdenden Sauerstoff entstehen gleichzeitig Oxydationsprodukte des Alkohols.

Ein Überschuß von alkoholischer Kalilauge führt beim Kochen das Jodoform in Jodkalium, ameisensaures Kalium und andere Verbindungen über. Durch wässerige Kalilauge wird das Jodoform nicht verändert.

Auch durch Erhitzen des Jodoforms mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 150° oder durch Kochen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. Methylenjodid) wird Methylenjodid gebildet.

Wässerige Silbernitratlösung von 20 Proz. zerlegt das Jodoform schon in der Kälte (Greshoff):

$$CHJ^3 + 3\,AgNO^3 + H^2O = 3\,AgJ + 3\,HNO^3 + CO.$$

Trockenes Chlor führt das Jodoform in Tetrachlormethan: CCl^4, Chlorwasserstoff und Chlorjod über. Brom verwandelt dasselbe in Bromoform: $CHBr^3$.

Wird Jodoform mit Phosphorpentachlorid, Quecksilberchlorid, Chlorblei oder Zinnchlorür destilliert, so wird Chlorjodoform: $CHJCl^2$, als eine farblose, sich bald gelb färbende, bei 131° siedende Flüssigkeit gebildet. Auch wässerige Quecksilberchloridlösung wirkt beim Kochen, unter Bildung von Quecksilberjodid, zersetzend auf Jodoform ein. Bildung von Quecksilberjodid findet auch statt, wenn ein Gemisch aus Calomel und Jodoform längere Zeit aufbewahrt wird. Durch Erhitzen mit fein verteiltem Silber, Eisen, Kupfer, Quecksilber usw. wird das Jodoform unter Bildung von Acetylen, Methylenjodid, Jodmethyl usw. zersetzt. Mit Schwefel verbindet sich das Jodoform in Schwefelkohlenstofflösung zu gelben, prismatischen, bei 93° schmelzenden Kristallen: $CHJ^3 + S^{24}$ (Auger).

Anwendung. Das Jodoform findet an Stelle des Jods, namentlich aber als Antiseptikum, eine Anwendung als äußerliches, zum Teil auch als innerliches Arzneimittel. Es werde in wohl verschlossenen Gefäßen, geschützt vor direktem Lichte, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Jodoforms ergibt sich durch das Äußere: lockere, trockene, citronengelbe Blättchen; die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche; den richtigen Schmelzpunkt: 119° (über die Bestimmung des Schmelzpunktes s. I. anorgan. Teil, S. 25) und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol und Äther in obigen Mengenverhältnissen. 24 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet, verliere es nicht mehr als 1 Proz. an Gewicht.

Mit Wasser geschüttelt, liefere das gepulverte Jodoform ein farbloses (Pikrinsäure), neutral reagierendes Filtrat, welches durch Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisierend getrübt wird: Jodnatrium.

Zum Nachweis des Jodoforms im Harn, Blut oder anderen Materialien unterwerfe man dieselben (500 ccm) nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der Destillation, fange etwa 50 ccm Destillat auf, spüle das Kühlrohr nach

und schüttle dann das mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Destillat mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge lasse man hierauf vor Licht geschützt freiwillig verdunsten. Das zurückbleibende Jodoform macht sich dann meist schon durch den Geruch, die Kristallform (unter dem Mikroskop) und den Schmelzpunkt kenntlich. Zur weiteren Charakterisierung löse man das Jodoform in sehr wenig absolutem Alkohol, bringe in ein kurzes Reagensglas eine geringe Menge Phenolkalium: $C^6H^5.OK$, füge von der alkoholischen Jodoformlösung einen bis drei Tropfen zu und erwärme vorsichtig über einer kleinen Flamme. Bei Gegenwart von Jodoform tritt nach wenigen Sekunden am Boden des Reagensglases ein roter Beschlag (Rosolsäure?) auf, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit carminroter Farbe löst. Es ist nur sehr wenig Phenolkalium anzuwenden, da sich dasselbe beim Erwärmen bräunt und dann die Rotfärbung verdeckt. Nach Lustgarten lassen sich auf diese Weise noch 3 bis 5 mg Jodoform nachweisen.

Zum Nachweis des nach obigen Angaben abgeschiedenen Jodoforms kann auch die Resorcinreaktion des Chloroforms (s. S. 170) dienen.

Bei internem und externem arzneilichem Gebrauche von Jodoform läßt sich im Harn die Anwesenheit von Jod auch nach den im I. anorgan. Teil, S. 282 und 285 angegebenen Methoden nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen extrahiere man a) (am geeignetsten im Soxhletschen Apparate) ein abgewogenes (5 bis 10 g) oder abgemessenes Quantum davon mit reinem Äther (s. S. 180), lasse den Äther bei gewöhnlicher Temperatur, unter Anwendung eines Luftstromes, in einem Becherglase, geschützt vor Licht, verdunsten, digeriere den Rückstand mit 5 bis 10 ccm wässeriger Silbernitratlösung von 20 Proz. im Überschuß und bringe das gebildete Jodsilber zur Wägung. Die jodsilberhaltige Mischung ist vor dem Abfiltrieren stark mit Wasser zu verdünnen, ferner ist bei Gegenwart von Colophonium usw. das Jodsilber nicht nur mit Wasser, sondern schließlich auch mit Alkohol und Äther auszuwaschen.

Ist die Menge des angewendeten Silbernitrats genau gewogen, so kann man die Mischung auch schließlich mit Wasser zu 200 ccm auffüllen und nach dem Absetzen das nicht zersetzte $AgNO^3$ in einem aliquoten Teile des Filtrates durch Titration nach Volhard (s. I. anorgan. Teil, S. 1099 u. f.) ermitteln. 3 Mol. AgJ = 1 Mol. CHJ^3, oder 3 Mol. $AgNO^3$ = 1 Mol. CHJ^3.

b) 2 g Verbandstoff extrahiere man in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln mit 50 ccm *Spiritus aethereus*, bringe von diesem Auszuge 25 ccm (= 1 g Verbandstoff) in ein Becherglas, füge einige Tropfen Salpetersäure und 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zu und erhitze vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Äther und salpetriger Säure riecht. Bei Jodoformgaze mit mehr als 10 Proz. CHJ^3-Gehalt ist eine entsprechend größere Menge von $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung anzuwenden. Nach dem Erkalten füge man 50 bis 100 ccm Wasser, sowie 1 ccm Eisenalaunlösung zu und titriere den Überschuß an Silbernitrat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zurück (s. I. anorgan. Teil, S. 1101). Jedes Cubikcentimeter der zur Ausfällung erforderlichen $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,01313 g CHJ^3.

Bei Jodoformsalben digeriere man 1 bis 5 g davon direkt mit wässeriger Silbernitratlösung, entferne nach der Zersetzung des Jodoforms das Fett durch Ausschütteln mit Äther und bringe dann das gebildete AgJ zur Wägung.

Als *Jodoformium desodoratum* wird ein Gemisch aus 197 Tln. Jodoform, 1 Tl. Phenol und 2 Tln. Pfefferminzöl, als Eka-Jodoform ein Gemisch aus Jodoform und Paraformaldehyd (0,5 Proz.) bezeichnet.

Dijodoform: $CJ^2 = CJ^2$ (Tetrajodäthylen), als Ersatz für Jodoform empfohlen, wird erhalten, indem man Dijodacetylen: C^2J^2, in Schwefelkohlenstoff löst, diese Lösung mit einer äquivalenten Menge Jod, welche in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, vermischt, den Schwefelkohlenstoff hierauf abdestilliert und den Rückstand aus siedendem Eisessig oder Toluol umkristallisiert. Bequemer läßt sich das Dijodoform nach H. Biltz in folgender Weise erhalten: 50 g Jod werden unter Erwärmen in einer konzentrierten, wässerigen Lösung von 25 g Jodkalium größtenteils gelöst, diese Flüssigkeit alsdann auf 0° abgekühlt und hierauf unter fortwährendem Umrühren so lange mit kleinen Mengen von gepulvertem Calciumcarbid versetzt, bis kein freies Jod mehr vorhanden ist:

$$CaC^2 + 4\,J = C^2J^2 + CaJ^2$$
$$CaC^2 + 6\,J = C^2J^4 + CaJ^2.$$

Um das an Calcium gebundene Jod der Reaktion zugänglich zu machen, fügt man zu dem Reaktionsprodukte eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat: KJO^3, in 150 Tln. Wasser, kühlt alsdann die Mischung mit Eis ab und setzt rohe Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu. Hierauf trägt man in die gelbbraune Flüssigkeit wieder Calciumcarbid bis zur Entfärbung ein, fügt dann von neuem etwas Salzsäure und hierauf abermals Calciumcarbid zu und setzt dies so lange fort, bis auf weiteren Salzsäurezusatz nur noch eine sehr schwache Gelbfärbung eintritt. Schließlich säuert man die Mischung mit Salzsäure schwach an, saugt das graugelbe Gemisch von C^2J^2 und C^2J^4 mit der Saugpumpe scharf ab und kocht es mit Toluol aus. Der filtrierte Auszug ist hierauf noch siedend heiß mit so viel Jod zu versetzen, bis die Lösung einen geringen Überschuß davon enthält, und dann zur Kristallisation beiseite zu stellen. Das in dem Rohprodukte enthaltene Dijodacetylen addiert unter diesen Bedingungen momentan noch zwei Atome Jod und geht hierdurch in Dijodoform über.

Das Dijodoform bildet gelb gefärbte, geruchlose, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 187° schmelzen. Bei Lichtzutritt bräunt sich das Dijodoform und nimmt einen eigenartigen Geruch an. Konzentrierte Salpetersäure greift es nicht an; alkoholische Kalilauge zersetzt es in der Wärme, unter Bildung von Jodkalium. Chlor führt das Dijodoform in C^2Cl^6, Brom in C^2Br^6 über.

Prüfung. Die Reinheit des Dijodoforms ergibt sich durch das Äußere, die Geruchlosigkeit, die rein gelbe Farbe, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt und die unter Jodoform angegebenen Reaktionen.

Das **Dijodacetylen:** C^2J^2, bildet glasglänzende, farblose, leicht flüchtige, bei 78° schmelzende Nadeln von stechendem Geruch. Dasselbe ist für Mikroorganismen ein heftiges Gift. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Ligroin usw.

Tetrajodmethan: CJ^4 (Vierfach-Jodkohlenstoff), entsteht bei der Einwirkung von AlJ^3, CaJ^2 oder BJ^3 auf CCl^4. Unbeständige, tiefrote, reguläre Kristalle.

Die Fluorsubstitutionsprodukte des Methans: CH^3F, CH^2F^2, CHF^3 und CF^4, werden als gasförmige Produkte erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Jodide mit Fluorsilber.

Fluoroform: CHF^3, darstellbar durch Einwirkung von Fluorsilber auf Jodoform, ist ein farbloses Gas, welches unter einem Drucke von 40 Atmosphären verflüssigt wird (Meslans). In wässeriger Lösung arzneilich empfohlen.

Halogensubstitutionsprodukte des Äthans.

Ebenso, wie in dem Methan: CH^4, bei geeigneter Behandlung die Wasserstoffatome sämtlich oder nur zum Teil durch Halogenatome ersetzt werden, kann dies auch in dem Äthan: C^2H^6, geschehen. Auch in diesem Kohlenwasserstoff lassen sich nacheinander sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor und durch Brom und zum Teil auch durch Jod ersetzen. Während jedoch bei dem Methan von jedem Halogensubstitutionsprodukte nur je eine Art theoretisch möglich und auch nur bekannt ist, existieren bei dem Äthan von mehreren Substitutionsprodukten zwei Isomere, deren Verschiedenheit in der Stellung der Halogenatome zu den beiden Kohlenstoffatomen begründet ist. So kennt man z. B. zwei Dichloräthane, zwei Trichloräthane und zwei Tetrachloräthane, während von dem Mono-, Penta- und Hexachloräthan nur je eine Verbindung existiert (s. unten). Bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Äthan bezüglich auf Monochloräthan entstehen nicht alle der Theorie nach möglichen Substitutionsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs, sondern von den Isomeren, wie es scheint, vielleicht infolge der für die weitere direkte Chlorierung erforderlichen Versuchsbedingungen (Sonnenlicht und hohe Temperatur), besonders

Produkte der direkten Chlorierung des Äthans	Produkte der Chlorierung des Äthylens
CH^2Cl | CH^3 Siedepunkt + 12°	
Monochloräthan oder Chloräthyl	
$CHCl^2$ | CH^3 Siedepunkt 58,5°	CH^2Cl | CH^2Cl Siedepunkt 85°
α-Dichloräthan oder Äthylidendichlorid	β-Dichloräthan oder Äthylendichlorid
CCl^3 | CH^3 Siedepunkt 75°	$CHCl^2$ | CH^2Cl Siedepunkt 114°
α-Trichloräthan oder Methylchloroform	β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid
CCl^3 | CH^2Cl Siedepunkt 130°	$CHCl^2$ | $CHCl^2$ Siedepunkt 147°
α-Tetrachloräthan	β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid

CCl^3 \| $CHCl^2$ Siedepunkt 158°

Pentachloräthan oder Trichloräthylidendichlorid

CCl^3 \| CCl^3 Siedepunkt 184°

Hexachloräthan oder Perchloräthan.

nur diejenigen, welche die Chloratome in unsymmetrischer Stellung zu den beiden Kohlenstoffatomen enthalten. Die durch direkte Einwirkung von Chlor auf Äthan nicht gebildeten Chloräthane können leicht erhalten werden durch Einwirkung von Chlor auf Äthylen: C^2H^4, und weitere Chlorierung des hierbei zunächst gebildeten Äthylenchlorids: $CH^2Cl—CH^2Cl$ (s. unter Äthylenchlorid). Letzteres entsteht auch beim Erhitzen gleicher Moleküle C^2H^5Cl und $SbCl^5$ im geschlossenen Rohre auf 100°.

Ähnliche Verhältnisse, wie bei den Chlorsubstitutionsprodukten des Äthans, walten auch ob bei den Bromsubstitutionsprodukten dieses Kohlenwasserstoffs und im beschränkten Maße auch bei den Jodsubstitutionsprodukten desselben.

Monochloräthan: C^2H^5Cl.

Molekulargewicht: 64,5 (*64,49 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 37,21; H: 7,82; Cl: 54,97.)

Syn: *Aethylum chloratum, Aether hydrochloratus s. muriaticus,* Chloräthyl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther.

Das Monochloräthan entsteht, wie bereits erwähnt, als erstes Produkt bei der Einwirkung von Chlor auf Äthan. Um dasselbe darzustellen, sättigt man gewöhnlich absoluten Äthylalkohol unter guter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, läßt die Mischung einige Tage in einem geschlossenen Gefäße an einem kühlen Orte stehen und destilliert dann im Wasserbade. Das hierbei sich entwickelnde Chloräthyl wird zunächst durch Wasser von 25° geleitet, dann durch Leiten über Chlorcalcium getrocknet und schließlich in Gefäßen, welche unter 0° abgekühlt sind, verdichtet (Basse).

Noch glatter erfolgt die Bildung des Monochloräthans beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine anfangs abgekühlte, dann (nach der Sättigung) erwärmte Lösung von 1 Tl. wasserfreien Chlorzinks in 2 Tln. Alkohols von 95 Proz. (Groves). Auch durch allmählichen Zusatz von 3 Tln. englischer Schwefelsäure zu einem Gemisch aus 2 Tln. Kochsalz und 1 Tl. Alkohol von 95 Vol.-Proz. und schließliches Erwärmen der Mischung läßt sich das Chloräthyl darstellen.

Das Monochloräthan ist eine äußerst flüchtige, leicht entzündliche, mit grün gesäumter Flamme brennende, farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9214 bei 0°, welche bei 12° siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. $SbCl^5$ führt es in Äthylenchlorid: $CH^2Cl—CH^2Cl$, über (s. S. 188). Monochloräthan schmilzt bei —142,5° (Schneider).

Das Monochloräthan fand früher unter obigen Bezeichnungen in mehr oder minder reinem Zustande, bezüglich in alkoholischer Lösung, arzneiliche Anwendung. Gegenwärtig kommt es in zugeschmolzenen, in eine Kapillare ausgezogenen Glasröhren von 10 g Inhalt behufs Anwendung als Anästhetikum in den Handel. Ein Gemisch aus CH^3Cl und C^2H^5Cl wird als „Coryl" bezeichnet.

α-Dichloräthan oder Äthylidenchlorid: $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$.

Molekulargewicht: 99 (*98,93 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 24,25; H: 4,08; Cl: 71,67.)

Syn.: *Aethylidenum bichloratum, Aethylidenum chloratum.*

Geschichtliches. Das Äthylidenchlorid ist zuerst von Regnault (1840) durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan dargestellt und später von Würtz (1857), von Geuther (1858) und von Beilstein (1859) näher untersucht worden. Auf Vorschlag von Liebreich findet das Äthylidenchlorid seit 1870 beschränkte Anwendung als Anästhetikum.

Das Äthylidenchlorid ist, wie bereits erwähnt, isomer mit dem Äthylenchlorid, und zwar findet die Isomerie dieser beiden Verbindungen eine einfache Erklärung durch die verschiedene Stellung, welche die beiden Chloratome zu den beiden Kohlenstoffatomen einnehmen. Beide Verbindungen sind aufzufassen als Dichloräthane: $C^2H^4Cl^2$. Während jedoch in dem Äthylenchlorid die beiden Chloratome symmetrisch zu beiden Kohlenstoffatomen gelagert sind, d. h. an jedes Atom Kohlenstoff auch ein Atom Chlor gebunden ist, stehen in dem Äthylidenchlorid die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung:

$\begin{matrix} CH^2Cl \\ \vert \\ CH^2Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CHCl^2 \end{matrix}$
Äthylenchlorid	Äthylidenchlorid.

Das zweiwertige Radikal $—H^2C—CH^2—$ bezeichnet man als Äthylen, das damit isomere Radikal $CH^3—CH<$ als Äthyliden, die von beiden abgeleiteten Chlorverbindungen daher als Äthylenchlorid und als Äthylidenchlorid.

Das Äthylidenchlorid entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der Einwirkung von Chlor auf Äthan und auf Monochloräthan (Regnault). Dasselbe wird ferner gebildet bei der Wechselwirkung von Acetaldehyd und Phosphorpentachlorid (Beilstein), von Acetaldehyd und Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, von starker Salzsäure und Acetylenkupfer (Sabanejew), sowie als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorals (s. dort).

Darstellung. 100 Tle. Phosphorpentachlorid: PCl^5, welche sich in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befinden, werden nach und nach unter Umschwenken, in kleinen Portionen, mit 22 bis 23 Tln. Acetaldehyd in Form von Paraldehyd übergossen. Ist aller Aldehyd eingetragen und alles Phosphorpentachlorid gelöst, so bringt man den Kolben mit einem absteigenden Kühler in Verbindung und unterwirft den Inhalt der Destillation im Wasserbade bei einer 60 bis 80° nicht übersteigenden Temperatur:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CH:O \end{matrix} + PCl^5 = POCl^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CHCl^2 \end{matrix}$$

Acetaldehyd			Äthylidenchlorid
(44)	(208,5)	(153,5)	(99)

Bei vorsichtig geleiteter Destillation geht nur das bei 58,5° siedende Äthylidenchlorid über, wogegen das erst bei 110° siedende Phosphoroxy-

chlorid: $POCl^3$, und das in geringer Menge gebildete, bei 147° siedende β-Tetrachloräthan als Rückstand in dem Kolben verbleiben.

Das so gewonnene Destillat ist hierauf durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, mit Chlorcalcium zu entwässern, schließlich im Wasserbade aus einer tubulierten Retorte (vgl. Fig. 24 auf S. 172), mit eingesenktem Thermometer, zu rektifizieren, und es sind die zwischen 58 und 59° übergehenden Anteile zu sammeln.

Eigenschaften. Das Äthylidenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 58,5° siedet. Das spez. Gew. des Äthylidenchlorids beträgt bei 15° 1,181 bis 1,182. Es schmilzt bei — 101,5° (Schneider). In Wasser ist dasselbe fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Das Äthylidenchlorid brennt mit grün gesäumter, rußender Flamme unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Durch Erwärmen mit $SbCl^5$ geht das Äthylidenchlorid zum Teil in β-Trichloräthan: $CHCl^2—CH^2Cl$, über.

Konzentrierte Schwefelsäure wird beim Schütteln mit Äthylidenchlorid schon in der Kälte gebräunt. Alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Kupferlösung s. unter Traubenzucker) wird in der Hitze nicht davon reduziert (Unterschied vom Chloroform). Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kälte nicht auf Äthylidenchlorid ein, beim Kochen damit entsteht gasförmiges Monochloräthylen oder Vinylchlorid: C^2H^3Cl. Vom Chloroform unterscheidet sich das Äthylidenchlorid durch den Siedepunkt, das spez. Gew. und die auf S. 169 und 170 angegebenen Reaktionen, welche nur das Chloroform, nicht aber das Äthylidenchlorid liefert. Von dem isomeren Äthylenchlorid weicht das Äthylidenchlorid besonders durch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, den Siedepunkt und das spez. Gew. ab (s. dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Äthylidenchlorids ergibt sich durch das spez. Gew.: 1,181 bis 1,182 bei 15°, den konstanten Siedepunkt: 58 bis 59°, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion und die Abwesenheit von freiem Chlor, Salzsäure und Aldehyd (vgl. die Prüfung des Chloroforms).

Eine Beimengung von Chloroform oder von Äthylenchlorid würde das spez. Gew. und den Siedepunkt des Äthylidenchlorids erhöhen. Um das Äthylidenchlorid direkt auf Chloroform zu prüfen, löse man etwa 1 g in der zehnfachen Menge alkoholischer Kalilauge (1 : 5), füge einen bis zwei Tropfen Anilin zu und erwärme die Mischung gelinde: es mache sich kein Geruch nach Isobenzonitril bemerkbar (s. unter Chloroform). Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaktion mit einer Spur Chloroform aus.

β-Dichloräthan oder Äthylenchlorid: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$.

Molekulargewicht: 99 (*98,93 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 24,25; H: 4,08; Cl: 71,67.)

Syn.: *Aethylenum bichloratum, Aethylenum chloratum, Elaylum chloratum, Liquor hollandicus*, Äthylendichlorid, Äthylenchlorür, Elaylchlorür, Öl der holländischen Chemiker.

Geschichtliches. Das Äthylenchlorid ist 1795 durch die vier holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und

Lauwerenburg in Amsterdam entdeckt worden und hat daher die Bezeichnung „Öl der holländischen Chemiker oder *Liquor hollandicus*“ erhalten.

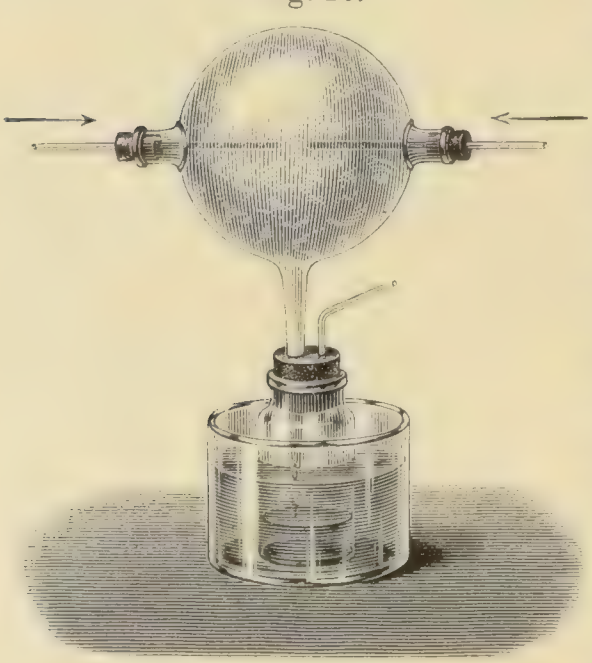
Das Äthylenchlorid entsteht als Nebenprodukt bei der Chloraldarstellung, sowie durch direkte Vereinigung von Äthylen und Chlor. Dasselbe scheint nicht bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Äthan oder auf Monochloräthan gebildet zu werden. Dagegen wird Äthylenchlorid in reichlicher Menge gebildet, wenn äquivalente Mengen C^2H^5Cl und $SbCl^5$ in einem geschlossenen Rohre einige Stunden im Wasserbade erhitzt werden. Über die Isomerie von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid s. S. 184 und 186.

Darstellung. Zur Darstellung des Äthylenchlorids leitet man gleiche Volume Äthylen (s. S. 144) und Chlorgas, beide im nicht getrockneten Zustande, derartig in einen tubulierten, gläsernen Spitzballon (Fig. 26), daß in letzterem das eine Gas von der einen, das andere Gas von der anderen Seite eintritt. Die Verbindung des Äthylens mit dem Chlor findet unmittelbar, und zwar unter Wärmeentwickelung, statt:

$$C^2H^4 + 2\,Cl = C^2H^4Cl^2.$$

Das hierdurch gebildete Äthylenchlorid verdichtet sich an den Wänden des Spitzballons und fließt durch die Spitze desselben in das gekühlte Sammelgefäß ab, aus welchem etwa unverbunden gebliebenes Gas durch ein Abzugsrohr entweichen kann.

Fig. 26.



Das auf diese Weise gebildete Äthylenchlorid ist zunächst durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, dann mit konzentrierter Schwefelsäure, zur Zerstörung kleiner Mengen gleichzeitig gebildeter, anderweitiger Chlorverbindungen, so oft durchzuschütteln, bis dieselbe nicht mehr geschwärzt wird, schließlich nach dem Abheben aus einer tubulierten Retorte mit eingesenktem Thermometer im Wasserbade zu rektifizieren (vgl. Fig. 24 auf S. 172), und die bei 84 bis 86° übergehenden Anteile sind zu sammeln.

Eigenschaften. Das Äthylenchlorid bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 84 bis 86° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 1,2545 besitzt. Es schmilzt bei — 36° (Schneider). Das Äthylenchlorid brennt mit grün gesäumter, rußender Flamme unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. In Wasser ist das Äthylenchlorid fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Äthylenchlorid nicht angegriffen. Durch Antimonpentachlorid erleidet es bei 100° keine wesentliche Veränderung. Alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Kupferlösung) wird auch in der Wärme nicht durch Äthylenchlorid

reduziert (Unterschied vom Chloroform). Vom Chloroform unterscheidet sich das Äthylenchlorid ferner durch den Siedepunkt, das spez. Gew. und das Fehlen der auf S. 169 und 170 angegebenen, nur das Chloroform kennzeichnenden Reaktionen, von dem Äthylidenchlorid durch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, durch den Siedepunkt und das spez. Gew.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Äthylenchlorid in Monochloräthylen oder Vinylchlorid: $CH^2{=}CHCl$, ein farbloses, knoblauchartig riechendes, bei -18^0 kondensierbares Gas, verwandelt:

$$C^2H^4Cl^2 + KOH = C^2H^3Cl + KCl + H^2O.$$

Das Vinylchlorid vereinigt sich direkt mit zwei Atomen Chlor zu β-Trichloräthan: $CH^2Cl{-}CHCl^2$, welches isomer mit dem durch direkte Einwirkung von Chlor auf Äthan gebildeten α-Trichloräthan (s. S. 184) ist. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich von dem β-Trichloräthan abermals Chlorwasserstoff ab, und es entsteht ein als Dioform bezeichnetes Dichloräthylen: $CHCl{=}CHCl$, welches seinerseits durch Aufnahme von zwei Atomen Chlor in β-Tetrachloräthan: $CHCl^2{-}CHCl^2$, übergeht.

Durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und Addition von Chlor kann man so von dem Äthylenchlorid einerseits leicht zu gechlorten Äthanen, andererseits aber auch zu gechlorten Äthylenen gelangen. Die hierbei entstehenden Produkte sind folgende:

Gechlorte Äthane	Gechlorte Äthylene
CH^2Cl | CH^2Cl — Siedepunkt 85°	$CHCl$ ‖ CH^2 — Siedepunkt −18°
β-Dichloräthan oder Äthylendichlorid	Monochloräthylen oder Vinylchlorid
$CHCl^2$ | CH^2Cl — Siedepunkt 114°	$CHCl$ ‖ $CHCl$ — Siedepunkt +55°
β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid	Dichloräthylen oder Acetylendichlorid
$CHCl^2$ | $CHCl^2$ — Siedepunkt 147°	CCl^2 ‖ $CHCl$ — Siedepunkt 88°
β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid	Trichloräthylen
CCl^3 | $CHCl^2$ — Siedepunkt 158°	CCl^2 ‖ CCl^2 — Siedepunkt 121°
Pentachloräthan	Tetrachloräthylen oder Perchloräthylen
CCl^3 | CCl^3 — Siedepunkt 184°	
Hexachloräthan oder Perchloräthan	

Von den gechlorten Äthanen, welche auf diese Weise aus dem Äthylenchlorid erhalten werden, ist das Tri- und Tetrachloräthan nur isomer, das Penta- und Hexachloräthan dagegen identisch mit den durch direkte Ein-

wirkung von Chlor auf Äthan entstehenden Produkten (vgl. S. 184). Läßt man auf Äthylenchlorid Chlor einwirken, so werden je nach der Dauer der Einwirkung ein, zwei, drei oder alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt und ebenfalls, wie schon auf S. 184 angedeutet, die in vorstehender Zusammenstellung enthaltenen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachloräthane gebildet.

Das Äthylenchlorid findet als lokales Anästhetikum beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Äthylenchlorids ergibt sich durch das spez. Gew.: 1,2545 bei 15°, den konstanten Siedepunkt: 84 bis 86°, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion und die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure (vgl. Prüfung des Chloroforms). Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur das Äthylenchlorid mit einem gleichen Volumen konzentrierter reiner Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates erst nach mehreren Stunden eine schwache Bräunung [1]).

Über die Prüfung auf Chloroform s. unter Äthylidenchlorid.

α-Trichloräthan: $CH^3—CCl^3$.

Syn.: Methylchloroform, Äthenyltrichlorid.

Das vorübergehend als Anästhetikum verwendete α-Trichloräthan entsteht beim Einleiten von Chlor in Äthylidenchlorid und Rektifikation der hierbei gebildeten Produkte. Farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 75° und vom spez. Gew. 1,346 bei 15°. Durch Einwirkung von Aluminiumjodid geht das Methylchloroform in das in Oktaedern kristallisierende, bei 92° schmelzende Methyljodoform: $CH^3—CJ^3$, über.

Aether anaestheticus.

Syn.: *Aether anaestheticus* von Aran, — von Mialhe, — von Wiggers.

Unter obigen Bezeichnungen fand früher eine Flüssigkeit als Anästhetikum Anwendung, welche ihrer Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Äthylidenchlorid, α-Trichloräthan, α-Tetrachloräthan, Pentachloräthan und zum Teil auch Hexachloräthan zu betrachten ist.

Der sogenannte Aransche Äther wird erhalten bei längerer Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan oder auf Äthylidenchlorid. Um denselben darzustellen, bringt man ein beliebiges Quantum Äthylidenchlorid in einen Zylinder, bedeckt dasselbe mit einer Schicht Wasser und leitet bei zerstreutem Tageslichte langsam so lange Chlor ein, bis das spez. Gew. der unteren Flüssigkeitsschicht annähernd auf 1,60 gestiegen ist. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist alsdann durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, hierauf mittels Chlorcalcium zu entwässern und schließlich zu rektifizieren.

Der Aransche Äther ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,55 bis 1,60 spez. Gew., welche zwischen 110 und 150° siedet. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet derselbe sehr leicht eine Zersetzung

---

[1]) Die Handelssorten färben die Schwefelsäure meist sofort mehr oder minder bräunlich.

Hexachloräthan: C^2Cl^6.

Syn.: *Carboneum trichloratum, Carboneum sesquichloratum,* Dreifach-Chlorkohlenstoff, Kohlensesquichlorid [1]), Perchloräthan.

Das Hexachloräthan ist das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Äthan oder auf ein Chlorsubstitutionsprodukt desselben. Das Hexachloräthan wird entsprechend dem Tetrachlormethan (s. S. 174) bereitet durch Einleiten von trockenem Chlor im Sonnenlichte in siedendes Äthylen- oder Äthylidenchlorid, bis keine Entwickelung von Chlorwasserstoff mehr stattfindet. Die nach dem Erkalten schließlich erstarrende Masse ist zwischen Fließpapier zu pressen und alsdann aus Alkohol umzukristallisieren.

Wird Tetrachlormethan: CCl^4, am Rückflußkühler mit einer entsprechenden Menge von oberflächlich amalgamiertem Aluminium auf 70° erhitzt, so geht dasselbe unter starker Wärmeentwickelung bald in $AlCl^3$ unter gleichzeitiger Bildung von C^2Cl^6 über. Die braune Flüssigkeit wird alsdann mit dem doppelten Volum Eiswasser gemischt und dann der Destillation unterworfen. Hierbei geht zunächst das unverändert gebliebene CCl^4, dann das C^2Cl^6 in Kristallen mit den Wasserdämpfen über (K. A. Hofmann).

Das Hexachloräthan bildet farblose, rhombische Kristalle von campherartigem Geruch. Unter Umständen bildet das Hexachloräthan auch reguläre und trikline Kristalle, die jedoch durch Abkühlen, bzw. durch Erwärmen in die rhombische Form übergehen. Das spez. Gew. desselben beträgt 2,0. Das Hexachloräthan schmilzt und siedet bei 184°. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther.

Das Hexachloräthan hat früher beschränkte arzneiliche Anwendung gegen die asiatische Cholera gefunden.

Die von dem Äthan sich ableitenden Bromsubstitutionsprodukte entsprechen sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften den im vorstehenden beschriebenen Chlorsubstitutionsprodukten dieses Kohlenwasserstoffs. Die überwiegende Mehrzahl der bromierten Äthane bildet farblose, ätherisch riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Das Pentabromäthan und das Hexabromäthan sind feste, nicht unzersetzt destillierbare Verbindungen.

Monobromäthan: C^2H^5Br.

Molekulargewicht: 109.

(In 100 Tln., C: 22,02; H: 4,62; Br: 73,36.)

Syn.: *Aethylum bromatum, Aether hydrobromicus, Aether bromatus,* Bromäthyl, Äthylbromid, Äthylbromür, Bromwasserstoffäther.

Darstellung. Behufs Darstellung des Bromäthyls trägt man in ein abgekühltes Gemenge von 1 Tl. roten Phosphors und 6 Tln. absoluten Äthylalkohols allmählich 6 Tle. Brom ein, läßt 24 Stunden stehen und destilliert alsdann unter guter Kühlung das gebildete Bromäthyl im Wasserbade ab (Serullas), indem man das Kühlrohr in wenig Wasser, welches sich in einem Scheidetrichter befindet, eintauchen läßt. Das Destillat wird hierauf mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) geschüttelt, das abgeschiedene Bromäthyl von der darüber stehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, mittels Chlor-

[1]) Entsprechend der alten Formelschreibweise: C^2Cl^3 (C = 6).

calciums entwässert und schließlich im Wasserbade rektifiziert (vgl. Fig. 24, S. 172).

Für medizinische Zwecke ist folgende Bereitungsweise des Bromäthyls zu empfehlen. 90 g Alkohol von 95 Proz. werden mit 200 g reiner konzentrierter Schwefelsäure unter fortwährendem Umschwenken, ohne zu kühlen, in einem Kolben gemischt, der Kolben mit einem Kühler verbunden und der erkalteten Mischung allmählich, unter Abkühlung, 75 g eiskaltes Wasser und hierauf 100 g gepulvertes Bromkalium zugefügt. Alsdann werde die Mischung im Sandbade der Destillation unterworfen; das unter guter Kühlung erhaltene Destillat wird derartig in einem etwa 20 ccm Wasser enthaltenden Scheidetrichter aufgefangen, daß das Kühlrohr etwas in das Wasser eintaucht. Die Destillation ist beendet, sobald keine in dem Wasser untersinkende Öltröpfchen mehr übergehen. Das Destillat werde hierauf zunächst wiederholt mit Wasser geschüttelt und dann mit dem halben Volum konzentrierter reiner Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln 12 Stunden lang in Berührung gelassen (zur Entfernung von beigemengtem Äthyläther). Das von der unten befindlichen Schwefelsäure getrennte Bromäthyl werde schließlich, wie oben erörtert, behandelt. Ausbeute 75 bis 80 g. 99 Tle. des so gewonnenen Bromäthyls sind für den arzneilichen Gebrauch, zur Erzielung größerer Haltbarkeit, mit 1 Tl. absoluten Alkohols zu mischen.

I. $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = H^2O + C^2H^5.HSO^4$
Äthylalkohol — Äthylschwefelsäure

II. $C^2H^5.HSO^4 + KBr = KHSO^4 + C^2H^5.Br.$

Eigenschaften. Das reine Monobromäthan bildet eine farblose, ätherisch und zugleich etwas chloroformartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,4735 bei 15°, welche bei 38,8° siedet. Es schmilzt bei —125,5° (Schneider). In Wasser ist das Bromäthyl nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. Durch einstündiges Erhitzen mit einer äquivalenten Menge Brom im geschlossenen Rohre geht es, bei Gegenwart von etwas metallischem Eisen, bei 100° in Äthylenbromid: $CH^2Br—CH^2Br$, über.

Da das Bromäthyl unter dem Einfluß von Luft und Licht eine Gelbfärbung durch abgeschiedenes Brom erleidet, so ist es wohlverschlossen im Dunkeln aufzubewahren.

Das Monobromäthan findet unter obigen Namen als Anästhetikum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das offizinelle Präparat besitze keinen unangenehm stechenden Geruch. Es siede bei 38 bis 40° und zeige, dem Gehalt an 1 Proz. Alkohol entsprechend, ein spez. Gew. von 1,453 bis 1,457. Werden 5 ccm davon mit 5 ccm Wasser einige Sekunden geschüttelt und alsdann von dem Wasser sofort 2 bis 3 ccm abgehoben, so reagiere dies neutral und werde durch Silbernitratlösung nicht verändert.

Werden 5 ccm Monobromäthan, vor Licht geschützt, mit 5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten, mit Glasstopfen verschlossenen Glase häufig geschüttelt, so darf sich letztere auch nach einer Stunde nicht gelb färben (fremde Bromverbindungen).

Von dem giftigen Äthylenbromid unterscheidet sich das Monobromäthan durch das spez. Gew. und den Siedepunkt (s. unten), von dem Chloroform besonders durch das Nichteintreten der Isonitril- und Resorcinreaction (vgl. S. 170).

Die weiteren Bromsubstitutionsprodukte des Äthans, welche zum Teil nur noch wenig untersucht sind, haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden; es mag daher für den Zweck dieses Buches genügen, die Siedepunkte der beiden Dibromäthane anzugeben, deren Eigenschaften im allgemeinen denen der entsprechenden Chloräthane gleichen:

$\begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ Siedep. 107 bis 108°
spez. Gew. 2,103 bei 15°

α-Dibromäthan oder Äthylidenbromid
Durch Erhitzen von C^2H^5Br und Brom auf 170° darstellbar.

$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix}$ Siedep. 130°, Schmelzp. + 9,5°
spez. Gew. 2,179 bei 20°.

β-Dibromäthan oder Äthylenbromid
Durch Einleiten von Äthylen in Brom unter Wasser darstellbar.

Beide Dibromäthane werden durch alkoholische Kalilauge in das bei 16° siedende Vinylbromid: C^2H^3Br, übergeführt, welches durch Einwirkung von Brom in das bei 187 bis 188° siedende Tribromäthan: $CH^2Br—CHBr^2$, übergeht.

Von den Jodsubstitutionsprodukten des Äthans sind bis jetzt nur das Monojodäthan: C^2H^5J, und die beiden Dijodäthane: $C^2H^4J^2$, näher bekannt.

Monojodäthan: C^2H^5J.

Molekulargewicht: 156 (*156,01 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 15,38; H: 3,23; J: 81,39.)

Syn.: *Aethylum jodatum, Aether hydrojodicus,* Jodäthyl, Äthyljodid, Äthyljodür, Jodwasserstoffäther.

Die Darstellung des Monojodäthans geschieht entsprechend der des Monojodmethans (s. dort) durch Zusammenbringen von 1 Tl. roten Phosphors, 5 Tln. absoluten Äthylalkohols und 10 Tln. Jod (Serullas).

Das Jodäthyl bildet eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,9444 bei 14,5° und dem Siedepunkte 72,3°.

Das Jodäthyl findet nur noch eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das α-Dijodäthan oder das Äthylidenjodid: $H^3C—CHJ^2$ (durch Einwirkung von AlJ^3 auf $CH^3—CHCl^2$, sowie von HJ auf CH=CH darstellbar), bildet eine bei 177 bis 179° siedende Flüssigkeit; das β-Dijodäthan oder das Äthylenjodid: $JH^2C—CH^2J$ (durch Einleiten von C^2H^4 in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung darstellbar), farblose, bei 81 bis 82° schmelzende Kristalle.

Auch von den übrigen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Äthylenreihe sind zahlreiche Halogenabkömmlinge nach Methoden dargestellt worden, welche denen entsprechen, die zur Gewinnung der halogensubstituierten Methane und Äthane Verwendung finden. Die Zahl dieser Halogenabkömmlinge ist naturgemäß eine um so größere, je kohlenstoffreicher die betreffenden Kohlenwasserstoffe sind.

Von den mehrfach substituierten Ethanen lassen sich besonders leicht die Bromide der normalen Kohlenwasserstoffe darstellen, indem man die Monosubstitutionsprodukte derselben mit einer berechneten Menge Brom und etwas metallischem Eisen erwärmt. Hierbei findet Substitution stets an demjenigen Kohlenstoffatom statt, welches dem bereits bromhaltigen benach-

bart ist. Das Propan nimmt hierbei schließlich 3, das N. Butan 4, das N. Pentan 5, das N. Hexan 6 Atome Brom auf, die je an die verschiedenen Kohlenstoffatome einzeln verteilt sind.

Die Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, deren Anzahl infolge zahlreicher Isomerien eine außerordentlich große ist, haben bis jetzt keine praktische, speziell arzneiliche Verwendung gefunden.

Halogenverbindungen des Propans	Siedepunkte	Halogenverbindungen des Butans usw.	Siedepunkte
$CH^3—CH^2—CH^2Cl$ . . .	46,5°	C^4H^9J N. Butyljodid . .	130°
$CH^3—CH^2—CH^2Br$ . . .	71°	„ Sek. „ . .	117,5°
$CH^3—CH^2—CH^2J$ . . .	102°	„ Iso- „ . .	120°
$CH^3—CHCl—CH^3$ . . .	36,5°	„ Tert. „ . .	99°
$CH^3—CHBr—CH^3$ . . .	59,5°	$C^5H^{11}J$ N. Amyljodid . .	152°
$CH^3—CHJ—CH^3$	89°	„ Iso- „ . .	148°
$CH^3—CHCl—CH^2Cl$ . .	97,5°	$C^6H^{13}J$ N. Hexyljodid . .	180°
$CH^2Cl—CH^2—CH^2Cl$ . .	119°	„ Sek. „ . .	167°
$CH^3—CH^2—CHCl^2$ . . .	86°	$C^7H^{15}J$ N. Heptyljodid .	203°
$CH^3—CCl^2—CH^3$	69,5°	$C^8H^{17}J$ N. Octyljodid . .	225°
$CH^3—CHBr—CH^2Br$ . .	141,5°	$C^{16}H^{33}J$ Cetyljodid . . .	Schmelzp.:
$CH^2Br—CH^2—CH^2Br$ . .	165°		22°
$CH^3—CH^2—CHBr^2$ . . .	130°		
$CH^3—CBr^2—CH^3$	114°		

c) Alkohole.

Mit dem Namen Alkohole bezeichnet man eine große Gruppe organischer, den Hydroxyden der anorganischen Chemie entsprechender Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Hydroxylgruppen: OH, ersetzt sind. Je nach der Anzahl von Hydroxylgruppen, welche in einem Alkohol enthalten sind, bezeichnet man denselben als einen ein-, zwei-, drei- oder mehratomigen, oder als einen ein-, zwei-, drei- oder mehrsäurigen, z. B.:

Einatomige Alkohole:
$CH^3.OH$ Methylalkohol
$C^2H^5.OH$ Äthylalkohol
$C^3H^7.OH$ Propylalkohol

Zweiatomige Alkohole:
$C^2H^4(OH)^2$ Äthylenglykol
$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglykol
$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglykol

Dreiatomiger Alkohol:
$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin

Vieratomiger Alkohol:
$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit

Fünfatomiger Alkohol:
$C^5H^7(OH)^5$ Adonit

Sechsatomiger Alkohol:
$C^6H^8(OH)^6$ Mannit

usw.

Bei den mehratomigen Alkoholen ist an jedes Kohlenstoffatom stets nur eine Hydroxylgruppe gebunden, so daß der kohlenstoffärmste zweiatomige Alkohol zwei, der kohlenstoffärmste sechsatomige Alkohol sechs Atome Kohlenstoff enthält.

Die Kohlenwasserstoffreste, welche mit Hydroxyl: OH, zu einem einatomigen Alkohol verbunden sind, fungieren als einwertige Alkoholradikale oder Alkyle, z. B.: CH^3, Methyl; C^2H^5, Äthyl; C^3H^7, Propyl; die Kohlenwasserstoffreste, welche mit zwei Hydroxylen: OH, zu zweiatomigen Alkoholen verbunden sind, als zweiwertige Alkoholradikale oder Alkylene, z. B.: C^2H^4, Äthylen; C^3H^6, Propylen; C^4H^8, Butylen; die Kohlenwasserstoffreste der dreiatomigen Alkohole als dreiwertige Alkoholradikale, die der n-atomigen Alkohole als n-wertige Alkoholradikale (vgl. S. 30, 44 u. 99).

Der generelle Name „Alkohole" ist von dem Hauptrepräsentanten dieser Verbindungsklasse, dem Weingeist oder Äthylalkohol, entlehnt, welcher bereits seit dem 16. Jahrh. mit diesem Namen bezeichnet wird.

Die Alkohole verhalten sich gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent. Über den Geschmack derselben s. S. 93. Die Alkohole haben die gemeinsame Eigenschaft, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht gegen Säureradikale auszutauschen und so salzartige Verbindungen zu bilden, welche man als zusammengesetzte Äther oder als Ester bezeichnet. Letztere Eigenschaft der Alkohole gibt ein Mittel an die Hand, um zu entscheiden, wieviel Hydroxylgruppen in denselben enthalten sind, oder wievielatomig der betreffende Alkohol ist — Bestimmung der Atomigkeit (vgl. S. 68). Kann in einem Alkohol nur ein Atom Wasserstoff durch ein einwertiges Säureradikal, z. B. Acetyl: C^2H^3O, oder Benzoyl: C^7H^5O, ersetzt werden, so erhält derselbe nur eine Hydroxylgruppe und ist also ein einatomiger; können dagegen in einen Alkohol zwei oder mehrere einwertige Säureradikale eingeführt werden, so ist derselbe ein zwei- oder mehratomiger:

$C^2H^5.OH$	+	$C^2H^3O.Cl$	=	$C^2H^5.OC^2H^3O$	+	HCl
Äthylalkohol		Acetylchlorid		Essigäther		Chlorwasserstoff
$C^6H^8(OH)^6$	+	$6\,C^2H^3O.Cl$	=	$C^6H^8(OC^2H^3O)^6$	+	$6\,HCl$
Mannit		Acetylchlorid		Hexaacetylmannit		Chlorwasserstoff.

Wirkt Kalium oder Natrium auf die Alkohole, besonders die einatomigen, ein, so findet ein Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen diese Metalle, unter Entwickelung von Wasserstoff, statt, z. B.:

$CH^3.OH$	+	K	=	$CH^3.OK$	+	H
Methylalkohol		Kalium		Kaliummethylat		Wasserstoff
$C^2H^4(OH)^2$	+	$2\,Na$	=	$C^2H^4(ONa)^2$	+	$2\,H$
Äthylenglykol		Natrium		Natriumäthylenat		Wasserstoff.

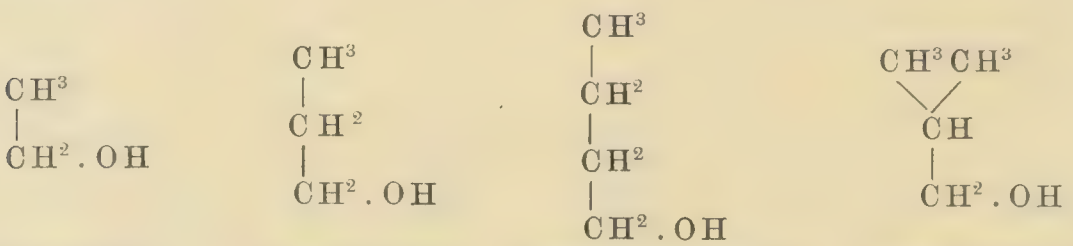
Die auf diese Weise entstehenden Metallverbindungen der Alkohole bezeichnet man als Alkoholate bzw. als Alkylate oder Alkylenate, je nachdem sich dieselben von einem ein- oder zweiatomigen Alkohol ableiten. Jodalkyl führt diese Alkylate und Alkylenate in Äther über (s. dort).

1. Einatomige Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$.

Die einatomigen Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch

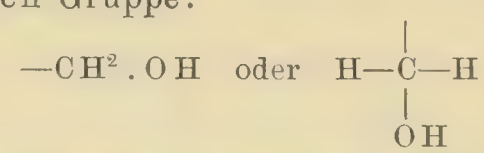
Hydroxyl: OH, ableiten, die Carbinole[1]), entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+2}O$ oder $C^nH^{2n+1}.OH$, worin n durch die Zahlen 1 bis 30 ersetzt sein kann. Je nach der Stellung, welche die Hydroxylgruppe: OH, zu den in den einatomigen Alkoholen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnimmt, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre einatomige Alkohole.

a) Die primären einatomigen Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe an einem endständigen, primär gebundenen Kohlenstoffatom, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches nur noch mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung steht, z. B.:

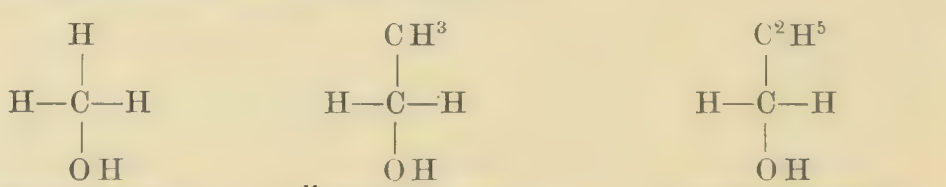


Äthylalkohol Propylalkohol Norm. Butylalkohol Isobutylalkohol.

Die primären Alkohole enthalten infolge dieser Bindungsweise sämtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der einwertigen, endständigen oder primären Gruppe:



und können infolgedessen aufgefaßt werden als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

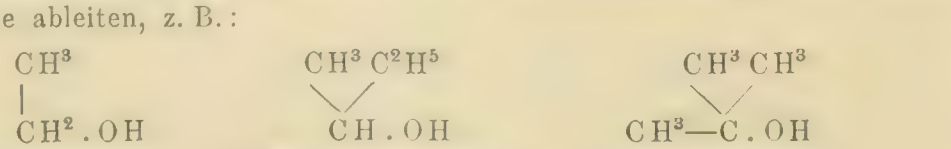


Methylalkohol oder Carbinol — Äthylalkohol oder Methylcarbinol — Propylalkohol oder Äthylcarbinol usw.

Besonders charakteristisch für die primären Alkohole ist das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern dieselben zunächst einen Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische organische Säure, welche beide die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten wie der der Oxydation unterworfene Alkohol.

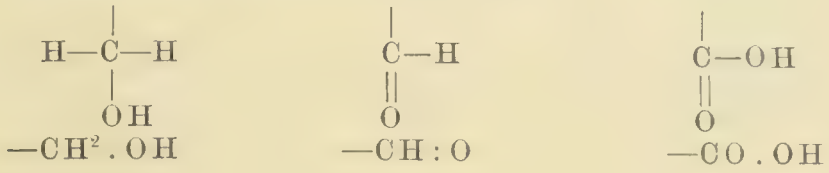
---

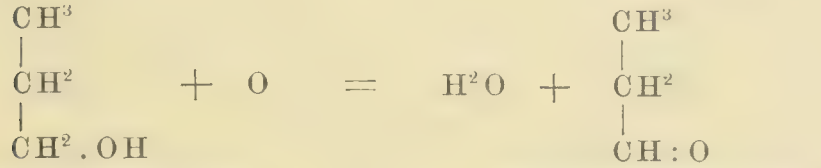
[1]) D. h. Alkohole, die sich von dem Methylalkohol oder dem Carbinol: $CH^3.OH$, durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale ableiten, z. B.:



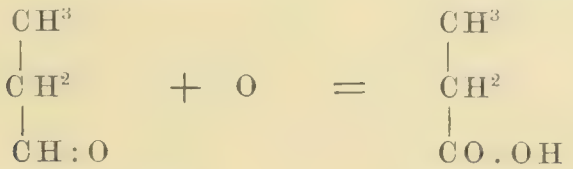
Methylcarbinol — Methyläthylcarbinol — Trimethylcarbinol.

Die einwertige Gruppe $CH^2.OH$ — die primäre Alkoholgruppe — geht bei der Oxydation der primären Alkohole zunächst in die ebenfalls einwertige Aldehydgruppe $CH:O$ über und diese bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in die einwertige Säuregruppe — Carboxylgruppe — $CO.OH$:





Primärer Propylalkohol — Propionsäurealdehyd



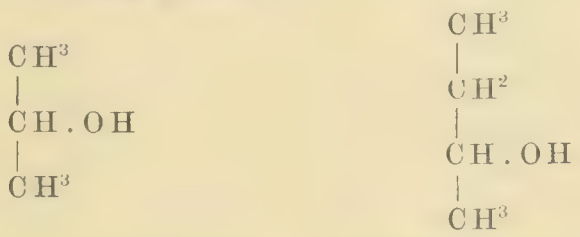
Propionsäurealdehyd — Propionsäure.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 260 bis 280° und schließlich auf 300° gehen die primären Alkohole direkt in die entsprechenden einbasischen Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt über, z. B.:

$$C^{15}H^{31}—CH^2.OH + NaOH = C^{15}H^{31}—CO.ONa + H^4$$

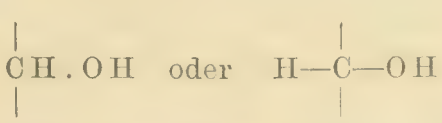
Cetylalkohol — Palmitins. Natr.

b) Die sekundären Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe: OH, an einem sekundär gebundenen Kohlenstoffatom, d. h. sie ist an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, z. B.:

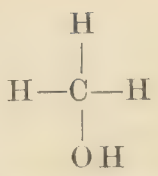


Sekundärer Propylalkohol — Sekundärer Butylalkohol.

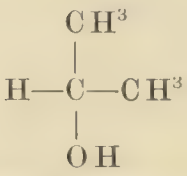
Die sekundären Alkohole enthalten infolge dieser Bindungsweise sämtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der zweiwertigen sekundären Alkoholgruppe:



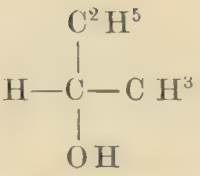
und können infolgedessen aufgefaßt werden als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind, z. B.:



Methylalkohol oder Carbinol



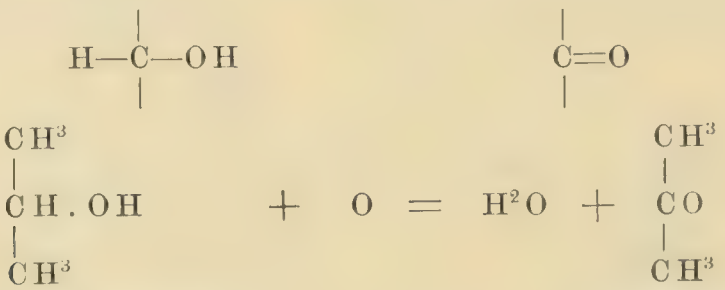
Sekund. Propylalkohol oder Dimethylcarbinol



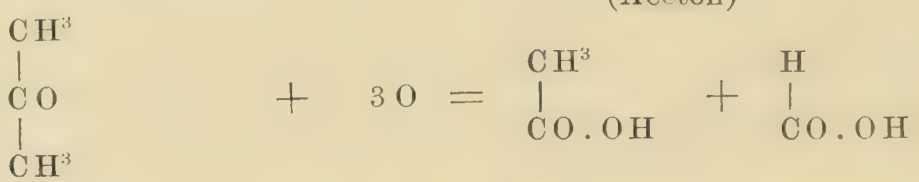
Sekund. Butylalkohol oder Äthylmethylcarbinol.

Der kohlenstoffärmste sekundäre Alkohol muß naturgemäß drei Atome Kohlenstoff enthalten.

Bei der Oxydation liefern die sekundären Alkohole zunächst durch Umwandlung der sekundären Alkoholgruppe CH.OH in die Gruppe CO — Carbonylgruppe — Ketone, welche ihrerseits dann bei der weiteren Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt zerfallen:

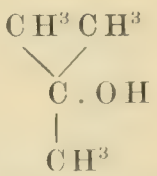


Sekundärer Propylalkohol — Dimethylketon (Aceton)

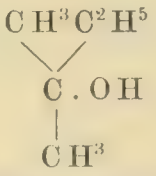


Dimethylketon — Essigsäure — Ameisensäure.

c) Die tertiären Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom, d. h. sie ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches noch mit drei anderen in Verbindung steht, z. B.:



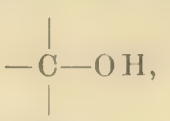
Tertiärer Butylalkohol



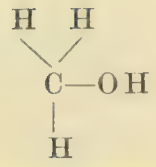
Tertiärer Amylalkohol.

Der kohlenstoffärmste tertiäre Alkohol muß naturgemäß wenigstens vier Atome Kohlenstoff enthalten.

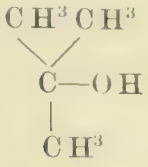
Die tertiären Alkohole enthalten das Hydroxyl: OH, in Gestalt der dreiwertigen tertiären Alkoholgruppe C.OH:



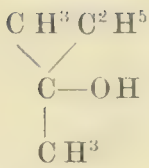
sie erscheinen daher als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem drei Atome Wasserstoff durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind:



Methylalkohol oder Carbinol



Tert. Butylalkohol oder Trimethylcarbinol



Tert. Amylalkohol oder Äthyldimethylcarbinol.

Bei der Oxydation zerfallen die tertiären Alkohole, ohne vorherige Bildung von Aldehyden oder Ketonen, unter Auflösung ihres Kohlenstoffkernes direkt in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

So liefert z. B. der tertiäre Butylalkohol bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure und Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Ameisensäure und Propionsäure.

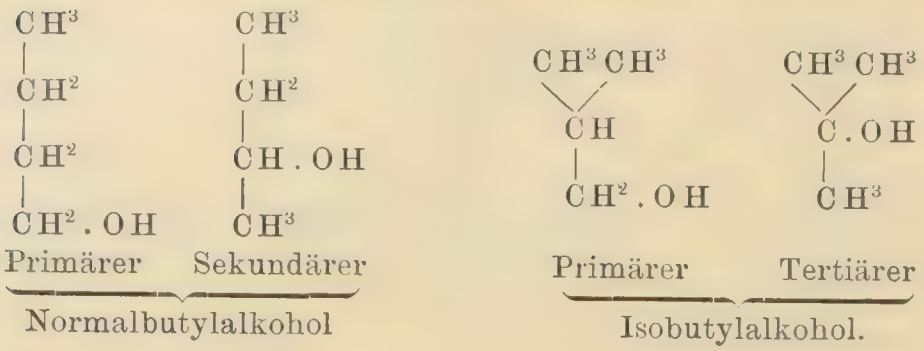
Die Unterscheidung der drei Arten von einatomigen Alkoholen kann, außer durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte, leicht auch in der Weise geschehen, daß man dieselben zunächst durch Einwirkung von Jod und Phosphor in Jodüre verwandelt (s. S. 161), diese (0,3 bis 0,5 g) mit der doppelten Menge Silbernitrit destilliert, das Destillat mit einer Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge schüttelt und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Erhält man hierbei eine Rotfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt ein primärer Alkohol vor; entsteht hierbei eine Blaufärbung, so ist der geprüfte Alkohol ein sekundärer (Pseudonitrolbildung); das Ausbleiben jeder Färbung beweist dagegen, daß der fragliche Alkohol ein tertiärer ist. Über die Einzelheiten dieser Reaktion siehe V. Meyer und J. Locher, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1874, S. 1510.

Primäre und sekundäre Alkohole liefern beim Kochen mit Baryumoxyd Baryumalkoholate, die tertiären Alkohole dagegen nicht. Letztere geben beim Kochen mit Mercurisulfatlösung, unter Wasserabspaltung, gelbe oder rötliche Niederschläge von quecksilberhaltigen Alkylenverbindungen.

Bei der Einwirkung von Säuren werden die primären einatomigen Alkohole am leichtesten, die tertiären einatomigen Alkohole am schwierigsten in Ester verwandelt.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agenzien (H^2SO^4, $ZnCl^2$) gehen die einatomigen Alkohole in Alkylene (s. S. 142), durch Einwirkung von Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor in Halogenalkyle (s. S. 161) über.

Sind die Kohlenstoffatome eines einatomigen Alkohols sämtlich in einfacher, offener, sogenannter normaler Kette (s. S. 45) miteinander verbunden, so bezeichnet man denselben als einen normalen Alkohol. Leitet sich dagegen ein einatomiger Alkohol von einem Kohlenwasserstoff ab, welcher Seiten- oder Nebenketten (s. S. 45) enthält, so bezeichnet man denselben als einen Pseudo- oder Isoalkohol, z. B.:



Vorkommen und Bildung der einatomigen Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$.

Die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$, der Methylalkohol: $CH^3.OH$, und der Äthylalkohol: $C^2H^5.OH$, finden sich fertig gebildet in einigen Pflanzen (s. S. 205 u. 211). Mehrere andere Alkohole dieser Reihe kommen in Gestalt von zusammengesetzten Äthern organischer Säuren in der Natur vor, und zwar sowohl im Pflanzenreiche (ätherische Öle) als auch im Tierreiche (Walrat, Wachsarten). Einige Vertreter dieser Gruppe von Alkoholen finden sich ferner als Begleiter des Äthylalkohols: $C^2H^5.OH$, in den Produkten der Alkoholgärung von Zuckerarten.

Die natürlich als solche oder als zusammengesetzte Äther vorkommenden einatomigen Alkohole, ebenso die durch alkoholische Gärung erzeugten, scheinen meist primärer Natur zu sein.

Aus den natürlich vorkommenden zusammengesetzten Äthern lassen sich die Alkohole durch Einwirkung von Kalilauge (durch Verseifung) abscheiden, z. B.:

$$\underset{\text{Palmitins. Cetyläther (Walrat)}}{C^{16}H^{31}(C^{16}H^{33})O^2} + KOH = \underset{\text{Palmitins. Kal.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{Cetylalkohol.}}{C^{16}H^{33}.OH}$$

Zur künstlichen Darstellung der einatomigen Alkohole können verschiedene Methoden Verwendung finden, von denen die wichtigsten im nachstehenden erörtert werden mögen:

I. Allgemeine Darstellungsmethode.

Man führt die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe durch direkte Einwirkung von Chlor oder von Brom in Monochlor- bzw. Monobromsubstitutionsprodukte über und behandelt letztere mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydroxyd oder mit feuchtem Silberoxyd (Berthelot), z. B.:

$$\underset{\text{Hexan}}{C^6H^{14}} + 2\,Cl = HCl + \underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl}$$

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + KOH = KCl + \underset{\text{Hexylalkohol.}}{C^6H^{13}.OH}$$

Zweckmäßiger ist es, jene Monohalogensubstitutionsprodukte durch Erhitzen mit Silberacetat oder mit Kaliumacetat zunächst in Äther der Essigsäure überzuführen und letztere alsdann mittels Kaliumhydroxyds in Alkohole zu verwandeln (Schorlemmer), z. B.:

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Silberacetat}}{C^2H^3AgO^2} = AgCl + \underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2}$$

$$\underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2} + KOH = \underset{\text{Hexylalkohol}}{C^6H^{13}.OH} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C^2H^3KO^2}$$

Je nach der Stellung, welche das Chlor- bzw. Bromatom in jenen Monohalogensubstitutionsprodukten der Ethane einnimmt, d. h. je nachdem dasselbe an ein primär, sekundär oder tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gelagert ist (vgl. oben), wird der nach obiger Bildungsweise erzeugte Alkohol auch ein primärer, sekundärer oder tertiärer sein. An Stelle der Monochlor- und Monobromsubstitutionsprodukte können zu obigem Zwecke auch die entsprechenden Jodverbindungen, die durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, Verwendung finden.

II. Darstellungsmethoden primärer Alkohole.

a) Aus den Aldehyden der entsprechenden einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* (Natriumamalgam bei den kohlenstoffärmeren [Wurtz], Eisessig und Zinkstaub bei den kohlenstoffreicheren [Krafft]), z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäurealdehyd}}{C^3H^7-C\lessdot^{O}_{H}} + 2H = \underset{\text{Butylalkohol.}}{C^3H^7-CH^2.OH}$$

b) Aus den einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes, durch Überführung der Ammoniumsalze derselben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid (Wasserentziehung) in die Nitrile, Verwandlung letzterer durch nascierenden Wasserstoff in primäre Monamine und schließliche Zersetzung derselben durch salpetrige Säure (Linnemann), z. B.:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH^3-CO.ONH^4} = 2H^2O + \underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + 4H = \underset{\text{Äthylamin}}{CH^3-CH^2.NH^2}$$

$$\underset{\text{Äthylamin}}{CH^3-CH^2.NH^2} + HNO^2 = H^2O + 2N + \underset{\text{Äthylalkohol.}}{CH^3-CH^2.OH}$$

c) Man unterwirft zunächst die Silbersalze einbasischer Säuren mit einer äquivalenten Menge Jod der Destillation, führt dann den hierbei gebildeten, in das Destillat übergehenden zusammengesetzten Äther durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Jodalkyl und freie Säure über und verwandelt endlich ersteres, nachdem es durch verdünnte Kalilauge von den Säuren getrennt ist, nach I. in einen Alkohol (Simonini), z. B.:

$$\underset{\text{Silbercapronat}}{2C^6H^{11}AgO^2} + 2J = 2AgJ + CO^2 + \underset{\text{Caprons. Pentyläther}}{C^6H^{11}(C^5H^{11})O^2}$$

$$\underset{\text{Caprons. Pentyläther}}{C^6H^{11}(C^5H^{11})O^2} + HJ = \underset{\text{Pentyljodid}}{C^5H^{11}J} + \underset{\text{Capronsäure.}}{C^6H^{12}O^2}$$

d) Durch Reduktion der Ester oder der Amide der einbasischen Säuren mit Natrium in alkoholischer Lösung (Bouveault, Scheuble, Löbl), z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäure-Methylester}}{C^3H^7-CO.OCH^3} + 4H = \underset{\text{Butylalkohol}}{C^3H^7-CH^2.OH} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH^3.OH}$$

$$\underset{\text{Valeriansäureamid}}{C^4H^9-CO.NH^2} + 4H = \underset{\text{Amylalkohol.}}{C^4H^9-CH^2.OH} + NH^3$$

e) Man führt Brom- oder Jodalkyl in ätherischer Lösung durch Erwärmen mit Magnesium in ein Organomagnesiumsalz über, fügt Formaldehyd

in Form von Trioxymethylen zu, kocht ein bis zwei Tage, verdampft den Äther und zerlegt das Reaktionsprodukt durch verdünnte Säuren (Grignard), z. B.:

Bromäthyl: $C^2H^5Br + Mg = Mg<^{C^2H^5}_{Br}$

$$Mg<^{C^2H^5}_{Br} + H{-}CH{:}O = CH^2<^{O\,Mg\,Br}_{C^2H^5}$$

$$CH^2<^{O\,Mg\,Br}_{C^2H^5} + HBr = MgBr^2 + \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\C^2H^5\end{matrix}$$: N.-Propylalkohol.

III. Darstellungsmethoden sekundärer Alkohole.

a) Durch Reduktion der entsprechenden Ketone gleichen Kohlenstoffgehaltes mit nascierendem Wasserstoff (mit Natriumamalgam und Wasser) (Friedel), z. B.:

$$CO<^{CH^3}_{CH^3} + 2H = CH.OH<^{CH^3}_{CH^3}$$

Dimethylketon — Sekund. Propylalkohol.

b) Einige sekundäre Alkohole entstehen auch durch längere Einwirkung der Zinkalkyle (s. S. 100) auf Aldehyde (mit Ausnahme von Formaldehyd) oder auf Ameisensäureäther und schließliche Zersetzung der hierbei zunächst gebildeten Additionsprodukte durch Wasser (G. Wagner), z. B.:

$$CH^3{-}CH{:}O + Zn(CH^3)^2 = CH^3{-}CH<^{CH^3}_{O.Zn.CH^3}$$

Acetaldehyd — Zinkmethyl

$$CH^3{-}CH<^{CH^3}_{O.Zn.CH^3} + 2H^2O = CH^3{-}CH<^{CH^3}_{OH} + Zn(OH)^2 + CH^4$$

Sekund. Propylalkohol.

An Stelle von Zinkalkylen lassen sich auch die Magnesiumalkyljodide (s. oben) verwenden (Grignard).

Die primären normalen Alkohole lassen sich in sekundäre Alkohole verwandeln, wenn man erstere durch wasserentziehende Agenzien zunächst in Alkylene verwandelt (s. S. 142) und letztere alsdann mit rauchender Jodwasserstoffsäure gelinde erwärmt. Bei dieser Behandlung wird ein Molekül HJ derartig zu den Alkylenen addiert (vgl. S. 140), daß das Jodatom in die sekundäre, das Wasserstoffatom in die primäre Stelle tritt, z. B.:

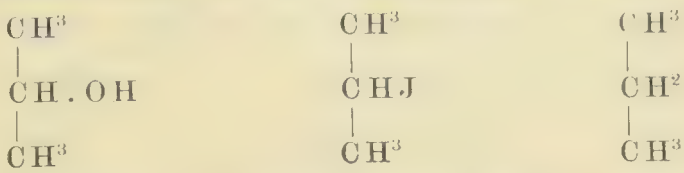
CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
CH^2	CH	CHJ
|	||	|
$CH^2.OH$	CH^2	CH^3
Norm. Propylalkohol	Propylen	Sekund. Propyljodid.

Das so erhaltene sekundäre Jodid kann alsdann mittels Silberacetats, wie oben unter I. erörtert, leicht in einen Essigsäureäther verwandelt und dieser durch Kaliumhydroxyd in einen sekundären Alkohol übergeführt werden.

Primäre Alkohole, in denen die $CH^2.OH$-Gruppe mit dem Alkoholradikal $CH^3>^{CH^3}_{CH^3}CH$ oder ähnlichen Radikalen in Verbindung steht, liefern unter obigen Bedingungen tertiäre Alkohole (s. auch tert. Butyl- und Amylalkohol), z. B.:

$CH^3>^{CH^3}_{CH^3}CH{-}CH^2.OH$	$CH^3>^{CH^3}_{CH^3}C{=}CH^2$	$CH^3>^{CH^3}_{CH^3}CJ{-}CH^3$	$CH^3>^{CH^3}_{CH^3}C(OH){-}CH^3$
Isobutylalkohol	Isobutylen	Tert. Butyljodid	Tert. Butylalkohol.

Umgekehrt kann man auch sekundäre Alkohole in primäre normale Alkohole verwandeln, indem man erstere mittels Jodphosphor in sekundäre Jodide und letztere durch nascierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe überführt, z. B.:

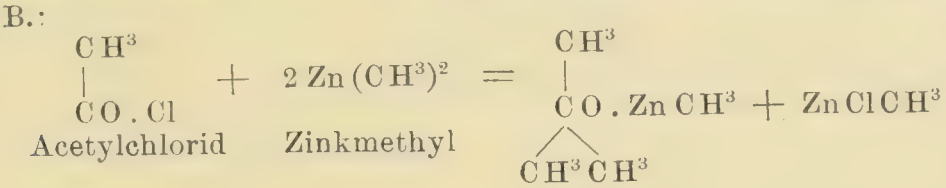


Sekund. Propylalkohol — Sekund. Propyljodid — Propan.

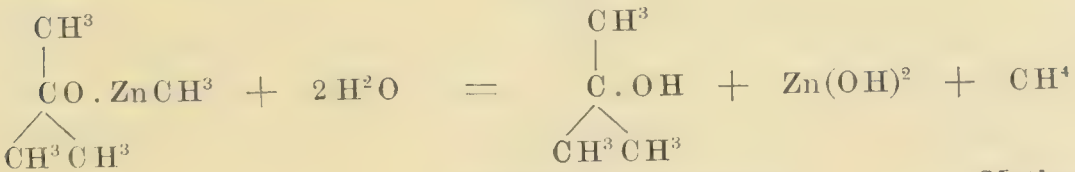
Die auf diese Weise erzeugten Ethane können durch direkte Einwirkung von Chlor, wobei besonders primäre Chloride entstehen, in Monochlorethane verwandelt und letztere durch Kaliumhydroxyd, bezüglich durch Silberacetat und Kaliumhydroxyd (vgl. oben) in primäre Alkohole übergeführt werden.

IV. Darstellungsmethoden der tertiären Alkohole.

a) Durch längere Einwirkung der Chloride einbasischer Säuren auf die Zinkverbindungen einwertiger Alkoholradikale (s. S. 100) in der Kälte und schließliches Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (Butlerow), z. B.:

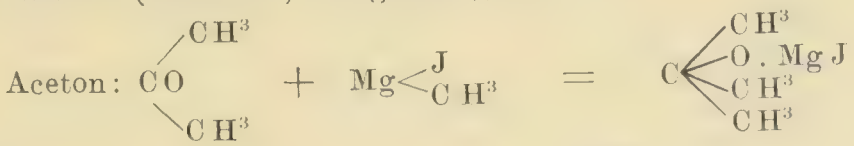


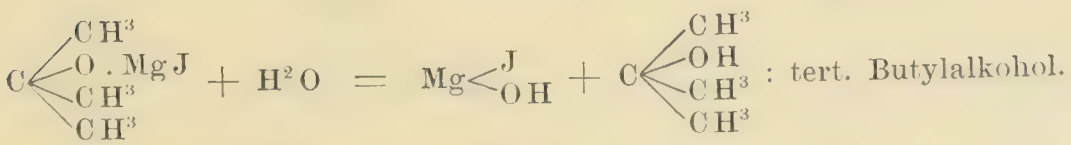
Acetylchlorid — Zinkmethyl



Tertiärer Butylalkohol — Methan.

b) Durch Einwirkung von Magnesiumalkyljodid (s. oben) in ätherischer Lösung auf Ketone und Behandeln des von Äther befreiten Additionsproduktes mit Wasser (Barbier, Grignard), z. B.:





: tert. Butylalkohol.

Die Alkohole der homologen Reihe $C^nH^{2n+1}.OH$ sind bis jetzt nur zum Teil bekannt (s. umstehende Tabelle).

Die ersten zehn Glieder umstehender Alkoholreihe sind farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicheren Glieder dagegen feste, nur zum Teil ohne Zersetzung flüchtige Stoffe. In dicker Schicht erscheinen die Alkohole gefärbt: Methylalkohol zeigt in einer Schicht von 26 m Länge eine blaue Färbung mit einem Stich ins Grünliche, Äthylalkohol zeigt eine ähnliche, jedoch weniger intensive Färbung; Amylalkohol erscheint von gelbgrüner Farbe. Die Färbung der Alkohole nähert sich somit um so mehr der des Wassers,

Kohlenwasserstoff	Alkohole	Schmelzpunkt	Siedepunkt
CH^4	$CH^3.OH$ Methylalkohol	— 94,9°	66°
C^2H^6	$C^2H^5.OH$ Äthylalkohol	— 117,3°	78,4°
C^3H^8	$C^3H^7.OH$ Norm. Propylalkohol	—	97,4°
	$C^3H^7.OH$ Isopropylalkohol	—	82°
C^4H^{10}	$C^4H^9.OH$ N. Butylalkohol	—	116,9°
	$C^4H^9.OH$ Sek. Butylalkohol	—	99°
	$C^4H^9.OH$ Isobutylalkohol	—	107,5°
	$C^4H^9.OH$ Tert. Butylalkohol	+ 25°	83°
C^5H^{12}	$C^5H^{11}.OH$ N. Pentylalkohol	—	137°
	$C^5H^{11}.OH$ Amylalkohol	—	130°
	$C^5H^{11}.OH$ Tert. Amylalkohol	—	102°
	usw.		
C^6H^{14}	$C^6H^{13}.OH$ N. Hexylalkohol	—	157,5°
C^7H^{16}	$C^7H^{15}.OH$ N. Heptylalkohol	—	175,5°
C^8H^{18}	$C^8H^{17}.OH$ N. Octylalkohol	—	191°
C^9H^{20}	$C^9H^{19}.OH$ N. Nonylalkohol	—	209°
—	—	—	—
—	—	—	—
$C^{16}H^{34}$	$C^{16}H^{33}.OH$ Cetylalkohol	49,5°	—
—	—	—	—
—	—	—	—
$C^{26}H^{54}$	$C^{26}H^{53}.OH$ Cerylalkohol	79°	—
—	—	—	—
—	—	—	—
$C^{30}H^{62}$	$C^{30}H^{61}.OH$ Melissylalkohol	88°	—

je kohlenstoffärmer das mit der Hydroxylgruppe verbundene Alkoholradikal ist (W. Spring).

Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sind in Wasser in jedem Mengenverhältnisse löslich; bei den kohlenstoffreicheren Alkoholen vermindert sich die Löslichkeit in Wasser in dem Maße, wie der Kohlenstoffgehalt derselben steigt, so daß die Endglieder dieser Alkoholreihe, z. B. Cetyl-, Ceryl- und Melissylalkohol, darin vollständig unlöslich sind. Die kohlenstoffärmeren Alkohole besitzen einen geistigen, die kohlenstoffreicheren (von C^5 an) einen fuseligen Geruch, wogegen die kohlenstoffreichsten geruch- und geschmacklos sind. Alle einatomigen Alkohole sind spezifisch leichter als das Wasser.

Von den isomeren Alkoholen besitzen stets die primären und von diesen wieder der normale Alkohol den höchsten Siedepunkt, dann folgen die sekundären und endlich die tertiären Alkohole. Letztere besitzen dagegen den höchsten Schmelzpunkt, sie sind daher häufig fest, während die damit isomeren primären und sekundären Alkohole flüssig sind (vgl. Butylalkohole).

Methylalkohol: $CH^3.OH$.

Molekulargewicht: 32 (*32,03 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 37,47; H: 12,58; O: 49,95.)

Syn.: *Alcohol methylicus, Alcohol ligni, Spiritus ligni,* Holzgeist, Holzalkohol, Carbinol, Methyloxydhydrat, Methanol.

Geschichtliches. Der Methylalkohol ist 1812 von Ph. Taylor in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes entdeckt, jedoch erst 1835 von Dumas und Péligot näher untersucht und als ein Alkohol erkannt worden.

Vorkommen. Der Methylalkohol findet sich in kleiner Menge im freien Zustande in den jungen Früchten von *Heracleum giganteum hort.*, von *Pastinaca sativa*, von *Anthriscus cerefolium* und von *Heracleum Sphondylium* (Gutzeit). Der Salicylsäureäther des Methylalkohols: $C^6H^4(OH)—CO.OCH^3$, kommt vor in dem ätherischen Öle von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), *G. leucocarpa*, *G. punctata*, von *Betula lenta*, von *Monotropa Hypopitys* und von einigen anderen Gaultheria-, Polygala- und Ericaarten (Cahours, Procter).

Der Methylalkohol entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, des Kolophoniums und der Melasseschlempe (s. S. 163); er findet sich in dem wässerigen Anteile des Destillates zu etwa 1 Proz. vor. Auch in dem wässerigen Destillate des Grases, der Nesseln, des Efeus, des Mais, der Kalmuswurzel, der Gewürznelken, der Nelkenstiele und anderer Pflanzen findet sich Methylalkohol, vermutlich als Zersetzungsprodukt zusammengesetzter Äther (Maquenne, Lieben). Beim Kochen von Cocaïn (Lossen) und von Vulpinsäure (Spiegel) mit Barytwasser, sowie bei der trockenen Destillation des ameisensauren Calciums (Lieben, Paternò) wird ebenfalls Methylalkohol gebildet.

Darstellung. Aus den Destillationsprodukten des Holzes. Unterwirft man Holz in stehenden eisernen Zylindern oder in liegenden eisernen Retorten von 1 m Durchmesser und 3 m Länge der trockenen Destillation, so bleibt ein Teil des Kohlenstoffs als Kohle in den Destillierapparaten zurück (24 Proz.), während der Rest der Holzbestandteile zum Teil in Gestalt brennbarer Gase und Dämpfe — Holzgas (s. S. 151) —, zum Teil in Form von Stoffen entweicht, welche sich beim Abkühlen zu einer braunen, teerartigen Masse — 8 Proz. Holzteer (s. unter Holzteer und Kreosot) — und 40 bis 50 Proz. einer auf letzterer schwimmenden wässerigen Flüssigkeit — Holzessig — verdichten. Die Ausbeute an letzteren Produkten ist um so größer, je langsamer die Destillation erfolgt und je niedriger die Temperatur bei derselben ist. Die Kondensation der Destillationsprodukte geschieht in einer ähnlichen Weise wie bei der Leuchtgasgewinnung. Das Holzgas wird gewöhnlich in die Feuerung geleitet und dort mit verbrannt. Das gleiche geschieht mit der Hauptmenge des Holzteers, besonders dem aus Nadelhölzern erhaltenen.

Der Holzessig (s. dort) enthält neben zahlreichen anderen Verbindungen als wesentlichste Bestandteile Wasser, Methylalkohol (1 Proz.), Aceton (0,1 bis 0,2 Proz.) und Essigsäure (5 bis 13 Proz., je nach der Art und Beschaffenheit des angewendeten Holzes). Da der Siedepunkt des Methyl-

alkohols (66°) beträchtlich tiefer liegt als der des Wassers und der Essigsäure, so kann derselbe durch fraktionierte Destillation von letzteren geschieden werden. Zu diesem Behufe wird der Holzessig, meist nach vorheriger Neutralisation mit Soda oder Ätzkalk, der Destillation unterworfen, das erste Zehntel des Destillates, welches die flüchtigsten Anteile enthält, gesondert und entweder direkt als solches oder, nach nochmaliger Rektifikation über Ätzkalk, als roher Holzgeist oder roher Holzspiritus in den Handel gebracht.

Der rohe Holzgeist enthält neben Methylalkohol besonders Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, essigsauren Methyläther: $CH^3—CO.OCH^3$, Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, beträchtliche Mengen hochsiedender, unangenehm riechender Öle und harzartiger, brenzlicher Produkte. In kleinerer Menge finden sich in dem rohen Holzgeiste Acetaldehyd: C^2H^4O, Methyl-Äthylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, Methyl-Propylketon: $CH^3—CO—C^3H^7$, Dimethylacetal: $C^2H^4(OCH^3)^2$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Isoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Isocymol (Dimethyläthylbenzol): $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$, Adipinketon: $C^4H^8.CO$, Pimelinketon: $C^5H^{10}.CO$, Kondensationsprodukte des Acetons usw. Äthylalkohol: $C^2H^5.OH$, ist im rohen Holzgeist nicht enthalten.

Die Trennung der Bestandteile des rohen Holzgeistes geschieht behufs Gewinnung des technisch reinen Methylalkohols mit Hilfe verschieden konstruierter Kolonnenapparate, in denen derselbe einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen wird, nachdem zuvor durch Ätzkalk der essigsaure Methyläther zerlegt ist und die Beimengungen durch schwache Oxydationsmittel möglichst zerstört sind. Die hierzu in der Technik verwendeten Kolonnenapparate ermöglichen durch ihre ständige Vervollkommnung die Gewinnung eines Methylalkohols, welcher nur noch geringfügige Mengen von Wasser und von Verunreinigungen (Aceton) enthält.

Um aus käuflichem Methylalkohol, welcher meist noch etwas Aceton und Aldehyd enthält, nahezu reinen Methylalkohol im kleinen darzustellen, benutzt man bisweilen die Eigenschaft desselben, mit Chlorcalcium eine kristallisierbare Verbindung einzugehen, die bei 100° nicht zersetzt wird, aber bei der Destillation mit Wasser allen Methylalkohol wieder abgibt. Zu diesem Zwecke versetzt man den käuflichen Methylalkohol mit überschüssigem, gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium (1 : 1,5), erhitzt im Wasserbade, solange noch flüchtige Produkte entweichen, destilliert den Rückstand mit Wasser und rektifiziert das Destillat wiederholt über Ätzkalk.

In chemischer Reinheit läßt sich der Methylalkohol durch Umwandlung in den kristallinischen, daher leicht zu reinigenden Oxalsäure-Methyläther: $C^2O^4(CH^3)^2$, und Zersetzen des letzteren mit Ätzkali erhalten. Auch den durch Chlorcalcium in obiger Weise gereinigten Präparaten haften noch Spuren brenzlicher Verunreinigungen an.

Zur Darstellung des oxalsauren Methyläthers löst man am einfachsten entwässerte (d. h. bei 100° getrocknete) Oxalsäure in siedendem Methylalkohol und läßt die Lösung erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Saugfilter zu sammeln und mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen, bis das Filtrat die Jodoformreaktion (auf Zusatz von Kalilauge und Jod-Jodkaliumlösung) nicht mehr liefert. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle sind zwischen Fließpapier zu pressen, durch Destillation mit Kalilauge zu zersetzen:

$$\begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix} + 2KOH = 2CH^3.OH + \begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OK\end{matrix}$$

und das Destillat durch wiederholte Rektifikation über Ätzkalk zu entwässern.

Das dem käuflichen Methylalkohol beigemengte Aceton läßt sich auch durch Überführung desselben in Jodoform entfernen. Zu diesem Zwecke ist der Methylalkohol mit der 5- bis 10fachen Menge Wasser zu verdünnen, mit Natronlauge stark alkalisch zu machen und alsdann mit kleinen Mengen gepulvertem Jod so lange zu versetzen, bis keine Ausscheidung von Jodoform mehr erfolgt. Die von dem Jodoform getrennte Flüssigkeit ist hierauf im Wasserbade zu destillieren und das Destillat mit Ätzkalk zu entwässern.

Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, rein geistig, dem Äthylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem, nicht angenehmem Geschmack. Derselbe siedet bei 66^0 und besitzt ein spez. Gew. von 0,796 bei 15^0, nach Klason von 0,796472 (Wasser von $+4^0 = 1$), Schmelzpunkt $-94{,}9^0$ (Ladenburg).

Der Methylalkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Mit Wasser, Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen mischt sich der Methylalkohol in jedem Mengenverhältnis, und zwar mit Wasser unter Volumverminderung und Erwärmung. Mit wasserfreiem Chlorcalcium ($4\,CH^3.OH + CaCl^2$) und mit anderen wasserfreien Chloriden, sowie mit wasserfreiem Ätzbaryt ($2\,CH^3.OH + BaO$) vereinigt sich der Methylalkohol zu kristallisierbaren Verbindungen, welche durch Wasser wieder in die Komponenten zerlegt werden.

Konzentrierte Schwefelsäure mischt sich mit Methylalkohol unter starker Erwärmung und Bildung von Methylschwefelsäure: $CH^3.HSO^4$. Erwärmt man das Gemisch, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen, welche von Methylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, entweder gasförmiger Methyläther: $CH^3.O.CH^3$, oder der bei 187 bis 188^0 siedende Schwefelsäuremethyläther: $(CH^3)^2SO^4$.

Salpetersäure führt, je nach der Konzentration und der obwaltenden Temperatur, den Methylalkohol in Ameisensäure: H—CO.OH, salpetersauren Methyläther: $CH^3.NO^3$, und salpetrigsauren Methyläther: $CH^3.NO^2$, usw. über.

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure verwandeln den Methylalkohol in Chlor-, Brom- und Jodmethyl: CH^3Cl, CH^3Br und CH^3J (s. dort).

Chlor, Brom und Jod erzeugen bei Gegenwart von Ätzalkalien aus reinem Methylalkohol kein Chloroform, Bromoform oder Jodoform.

Durch oxydierende Agenzien wird der Methylalkohol im allgemeinen weniger leicht angegriffen als Äthylalkohol. Bei vorsichtiger Oxydation wird er in Formaldehyd: H—CH:O, und in Ameisensäure: H—CO.OH, verwandelt (s. unter Formaldehyd). Ameisensäure wird, unter Entwickelung von Wasserstoff, auch gebildet, wenn der Dampf des Methylalkohols über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Kaliumhydroxyd erzeugt unter den gleichen Bedingungen neben Ameisensäure auch Oxalsäure. Beim Leiten über erhitzten Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Methylalkohol auf, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und Natrium-

methylat: $CH^3.OK$ und $CH^3.ONa$. Bringt man ganz blankes Magnesium (6 g) in Bandform in absoluten Methylalkohol (40 g), so tritt nach kurzer Zeit Wasserstoffentwickelung ein. Allmählich löst sich das Magnesium vollständig auf und scheiden sich kleine Kristalle von Magnesiummethylat: $Mg(O.CH^3)^2 + 3\,CH^3.OH$, aus (Szarvasy).

Anwendung. Der Methylalkohol findet an Stelle des Äthylalkohols Verwendung zum Lösen von Fetten, Harzen, ätherischen Ölen usw., zur Bereitung von Polituren und Firnissen, zur Darstellung von Formaldehyd und besonders zur Herstellung von Brom- und Jodmethyl, welche in der Fabrikation violetter, blauer und grüner Anilinfarben, neben Methylalkohol selbst, ausgedehnte Anwendung finden. Der rohe Methylalkohol dient zur Denaturierung des Weingeistes (s. unten).

Über den Nachweis des Methylalkohols s. Äthylalkohol.

Spezifisches Gewicht wässeriger Methylalkohollösungen nach W. Dittmar und C. A. Fawsitt.

Proz. CH^4O	Spez. Gew. bei 15,56°	Proz. CH^4O	Spez. Gew. bei 15,56°	Proz. CH^4O	Spez. Gew. bei 15,56°	Proz. CH^4O	Spez. Gew. bei 15,56°
2	0,995 54	45	0,927 93	75	0,862 90	88	0,829 38
4	0,992 14	50	0,918 55	76	0,860 42	89	0,826 68
6	0,988 93	55	0,908 63	77	0,857 93	90	0,823 96
8	0,985 69	60	0,897 98	78	0,855 42	91	0,821 23
10	0,982 62	65	0,886 76	79	0,852 90	92	0,818 49
12	0,979 62	66	0,884 43	80	0,850 35	93	0,815 72
14	0,976 68	67	0,882 08	81	0,847 79	94	0,812 93
16	0,973 79	68	0,879 70	82	0,845 21	95	0,810 13
18	0,970 93	69	0,877 14	83	0,842 62	96	0,807 31
20	0,968 08	70	0,874 87	84	0,840 01	97	0,804 48
25	0,960 93	71	0,872 62	85	0,837 38	98	0,801 64
30	0,953 55	72	0,870 21	86	0,834 73	99	0,798 76
35	0,945 67	73	0,867 79	87	0,832 07	100	0,795 89
40	0,936 97	74	0,865 35				

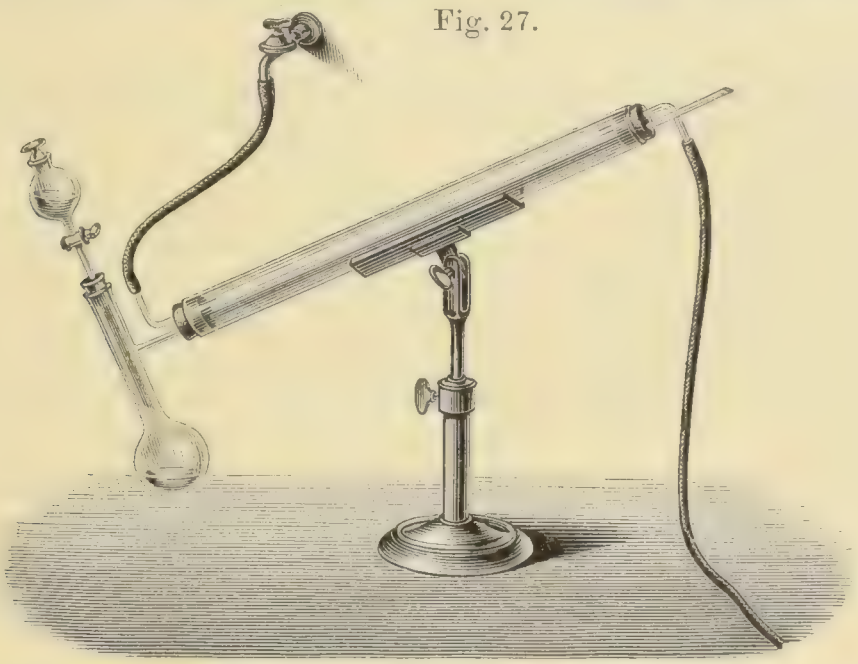
Prüfung. Die Reinheit des Methylalkohols ergibt sich zunächst durch den konstanten Siedepunkt: 66°, das spez. Gew.: 0,796 bei 15°, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion und die klare Löslichkeit in Wasser: empyreumatische Stoffe.

Der Methylalkohol besitze einen rein geistigen, dem Äthylalkohol ähnlichen, durchaus nicht brenzlichen Geruch. Verreibt man daher davon einige Tropfen auf der Handfläche, so verbleibe kein unangenehmer, empyreumatischer Geruch. Durch Vermischen mit dem doppelten Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure erleide der Methylalkohol keine oder doch nur eine gelbliche Färbung: empyreumatische Produkte usw.

Mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bleibe der Methylalkohol farblos. 5 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Chamäleonlösung (1 : 1000) versetzt, sollen nicht sofort entfärbt werden. Beim Vermischen von 25 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Bromlösung (1 Tl. Brom in 80 Tln. Essigsäure von 50 Proz.) trete Gelbfärbung ein, Entfärbung bei beträchtlichem Gehalt an Aceton, Aldehyd usw.

Da im Handel Holzgeist von verschiedenem Wassergehalt und von verschiedener Reinheit vorkommt und hierbei aus dem spez. Gew. und Siedepunkt kein sicherer Schluß auf den wirklichen Gehalt an reinem Methylalkohol zu ziehen ist, so pflegt man den Wert des käuflichen Präparates meist nach der Menge von Jodmethyl: CH^3J, zu bemessen, welche dasselbe zu bilden imstande ist. Zu diesem Zwecke verfährt man nach Krämer und Grodzki in folgender Weise: In ein kleines Kölbchen von 30 ccm Inhalt, welches mit einem rechtwinkelig angesetzten Kühlrohre versehen und in dessen Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist (Fig. 27), bringt man 15 g Zweifach-Jodphosphor: PJ^2, läßt 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols tropfenweise einfließen und fügt noch 5 ccm einer Lösung von 1 Tl. Jod in 1 Tl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. zu. Der Apparat ist so zu stellen, daß die während des Erwärmens in dem Kühlrohre verdichteten Dämpfe in das Kölbchen zurückfließen. Nach kurzem Digerieren (fünf Minuten) am aufsteigenden Kühler wird letzterer geneigt und das ge-

Fig. 27.



bildete Jodmethyl aus dem Wasserbade in ein 25 ccm fassendes, teilweise mit Wasser gefülltes, graduiertes Gefäß abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr mit wenig Wasser nachgespült, das Gefäß bis zur Marke mit Wasser gefüllt, das gebildete Jodmethyl damit geschüttelt und dann die Menge des letzteren bei 15° abgelesen.

5 ccm absoluten, chemisch reinen Methylalkohols liefern in praxi 7,2 ccm Jodmethyl (der Theorie nach 7,8 ccm).

Aceton. Bei der Prüfung des Methylalkohols auf Aceton ist es erforderlich, dasselbe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln, da einesteils die reinsten Handelssorten des Methylalkohols häufig noch Spuren von Aceton enthalten, anderenteils schon eine Beimengung von mehr als 1 Proz. den Methylalkohol für die Farbenindustrie ungeeignet macht.

a) Zu diesem Zwecke verfährt man nach G. Krämer in folgender Weise: In einem Kölbchen schüttelt man 10 ccm Natronlauge (80 g geschmolzenes Ätznatron in 1000 ccm) mit 1 ccm des zu prüfenden Methylalkohols, fügt hierauf 5 ccm Jodlösung (254 g Jod, 500 g Jodkalium in 1000 ccm) zu, schüttelt abermals tüchtig durch und nimmt alsdann das ausgeschiedene Jodoform durch Schütteln mit 10 ccm alkoholfreien Äthers auf. Von der nach kurzer Zeit sich klar absetzenden Ätherschicht, die etwa 9,5 ccm be-

trägt, wird ein aliquoter Teil (5 ccm) mittels einer Pipette herausgenommen und auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und alsdann gewogen [1]).

Da 1 Mol. Aceton (58 Gew.-Tle.) 1 Mol. Jodoform (394 Gew.-Tle.) liefert, von dem $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase gewogen wurden, so hat man die ermittelte Gewichtsmenge von Jodoform nur mit $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$ = nahezu 0,28 zu multiplizieren, um das in 1 ccm des geprüften Methylalkohols vorhandene Aceton zu erhalten. Unter Berücksichtigung des spez. Gew. des geprüften Methylalkohols läßt sich dann durch eine einfache Rechnung auch der Prozentgehalt an Aceton ermitteln. Derselbe betrage höchstens 0,7 Proz. Enthält der zu prüfende Methylalkohol mehr als 1 Proz. Aceton, so ist derselbe vor der Acetonbestimmung annähernd bis zu diesem Gehalt mit Wasser zu verdünnen und alsdann von dieser verdünnten Lösung 1 ccm anzuwenden.

Angenommen, man habe in 1 ccm Methylalkohol von 0,80 spez. Gew. 0,01 g Aceton gefunden, so würde sich ein Prozentgehalt von 1,25 ergeben:

$$0,80 : 100 = 0,01 : x; \quad x = 1,25.$$

b) Nach Messinger. Zu 20 bis 30 ccm Normal-Kalilauge füge man, je nach dem Gehalt an Aceton, 1 bis 10 ccm Methylalkohol und aus einer Bürette 20 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. Hierauf schüttele man, bis die Jodfärbung verschwunden ist, säure dann mit Salzsäure schwach an und füge aus einer Bürette ein abgemessenes Quantum $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Entfärbung zu. Der Überschuß von letzterer Lösung wird schließlich sofort durch $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, Stärkelösung als Indikator, zurücktitriert. Die zur Jodoformbildung verbrauchte $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung ergibt sich hierauf aus der Differenz von der angewendeten $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung und der zur Rücktitration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. 1 Mol. Aceton (58 g) erfordert zur Jodoformbildung 3 Atome Jod (381 g).

Roher Holzgeist.

Zur Denaturierung des Weingeistes dient ein roher, 3 bis 4 Proz. Allylalkohol und mehr als 30 Proz. Aceton enthaltender Methylalkohol, welcher nach dem Regulativ der Steuerbehörde vom 31. XII. 1888 folgende Beschaffenheit haben soll:

Er soll farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sein (nicht dunkler als eine Mischung von 2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und 1 Liter Wasser), nicht über 0,840 spez. Gew. bei 15° besitzen, mit Wasser (1 : 2) ohne wesentliche Trübung mischbar sein und 90 Vol.-Proz. an Stoffen enthalten, die unter 75° überdestillieren. Beim Durchschütteln von 20 ccm dieses Holzgeistes mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. sollen nach einigem Stehen mindestens 5 ccm Rohaceton abgeschieden werden.

Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von 2,447 g $KBrO^3$ und 8,719 g KBr (beide bei 100° getrocknet) zu 1000 ccm werden mit 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte H^2SO^4, mit 3 Vol. H^2O verdünnt) versetzt und zu dieser 0,703 g freies Brom enthaltenden Mischung unter Umschwenken aus einer Bürette so lange Holzgeist tropfenweise zu-

[1]) Das auf dem Uhrglase verbliebene Jodoform kann auch durch Überführung in Jodsilber (s. S. 182) zur Wägung gebracht werden.

gesetzt, bis Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Gehalt an Aceton. In 1 ccm einer Mischung aus 10 ccm Holzgeist und 90 ccm Wasser werde, wie oben erörtert ist, das Aceton bestimmt. 5 ccm der schließlich erhaltenen Ätherlösung sollen nach dem Verdunsten und zweistündigen Trocknen über Schwefelsäure nicht weniger als 0,07 g Jodoform liefern.

Äthylalkohol: $C^2H^5.OH$ oder $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$.

Molekulargewicht 46 (*46,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 52,12; H: 13,14, O: 34,74.)

Syn.: *Alcohol aethylicus*, *Alcohol vini*, *Spiritus vini*, Alkohol, Äthanol.

Geschichtliches. Obschon bereits im Altertume verschiedene alkoholhaltige Flüssigkeiten als Genußmittel dienten, so war doch in der damaligen Zeit der wirksame Bestandteil derselben, der Äthylalkohol, und die Kunst der Abscheidung desselben aus diesen Getränken unbekannt. Erst im 8. Jahrh. scheinen die Araber und Ägypter durch Destillation des Weines den Alkohol im verdünnten Zustande gewonnen zu haben. Im konzentrierteren Zustande wurde der Alkohol erst im 13. Jahrh. durch Raymundus Lullus bekannt, welcher denselben als Arzneimittel anwendete und als „*ultima consolatio corporis humani*“ und als *Aqua vitae* bezeichnete. Eingehendere Angaben über die Entwässerung des Alkohols mittels Pottasche sind später von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. gemacht, die vollständige Entwässerung ist jedoch erst 1796 durch Lowitz und gleichzeitig durch Richter bewirkt worden.

Die gegenwärtig allgemein gebräuchliche, etymologisch kaum zu deutende Bezeichnung „Alkohol“ datiert aus dem 16. Jahrh.

Lavoisier gab 1787 an, daß der Alkohol als „Hauptbestandteile“ Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte; die Mengenverhältnisse dieser Bestandteile bestimmte jedoch erst Théodore de Saussure 1814.

Vorkommen. Der Äthylalkohol kommt in geringer Menge im freien Zustande vor in den jungen Früchten von *Pastinaca sativa*, *Heracleum giganteum hort.*, *Heracleum Sphondylium* und *Anthriscus cerefolium* (Gutzeit). Derselbe findet sich ferner in kleiner Menge im Steinkohlenteer (Vincent, Delachanal), im Tieröl, in Spuren im humusreichen Erdboden, in den meisten natürlichen Wässern, in der Atmosphäre (nach Müntz 1 g in 1 cbm Regenwasser), im frischen Brot, im Harn nach dem Genusse alkoholischer Getränke, sowie im Harn der Diabetiker. Nach Maignon enthalten auch verschiedene Organe (Muskeln, Leber, Gehirn usw.) und Flüssigkeiten (Blut, Harn) vom Pferd, Hund und Meerschweinchen, nach Jolly auch das Rinderblut Alkohol als normalen Bestandteil. Der Buttersäureäther des Äthylalkohols: $C^3H^7—CO.OC^2H^5$, kommt vor in dem ätherischen Öle obiger Heracleumarten. Kleine Mengen von Äthylalkohol sind auch in dem echten Rosenöl (Eckart) und im ätherischen Öl von *Cuminum ciminum* (Kraut) enthalten.

Der Äthylalkohol wird gebildet bei der geistigen oder alkoholischen Gärung (s. unten) verschiedener Zuckerarten, welche hierbei unter Mit-

wirkung niederer pflanzlicher Organismen, besonders der Hefe, zu etwa 94 bis 95 Proz. in Kohlensäureanhydrid und Alkohol zerfallen:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2}$$

Ein Teil des der alkoholischen Gärung unterworfenen Zuckers wird hierbei zur Bildung von hochmolekularen, nicht vergärbaren Polysacchariden, ein anderer Teil zur Entwickelung und Fortpflanzung der Hefe verbraucht. Das bei der alkoholischen Gärung gebildete Glycerin verdankt nach E. Buchner und J. Meisenheimer einer durch einen gesonderten Vorgang bedingten Zuckerspaltung, nach H. Reisch dem Stoffwechsel der Hefe seine Entstehung. Auch die bei der alkoholischen Gärung auftretende Bernsteinsäure hat mit dieser direkt nichts zu tun. Das gleiche ist der Fall mit den kleinen Mengen von Essigsäure und Milchsäure.

Die bei der alkoholischen Gärung stattfindende Bildung von Fuselöl ist im wesentlichen als eine Folge der eiweißaufbauenden Lebenstätigkeit der Hefezellen aus Amidosäuren anzusehen. Der Hauptbestandteil des Fuselöls, der Amylalkohol, verdankt seine Entstehung der Umwandlung des Leucins und Isoleucins (O. Emmerling, F. Ehrlich, Pringsheim).

Nicht unbeträchtliche Mengen von Äthylalkohol bilden sich durch anaëroben Stoffwechsel auch innerhalb des zuckerhaltigen Zellgewebes lebender Pflanzen, wenn dieselben in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht werden: intramolekulare Atmung.

Kleine Mengen von Äthylalkohol entstehen bei viertägigem Kochen von Invertzucker mit konzentrierter Natronlauge (E. Buchner, J. Meisenheimer), bei der Einwirkung des Sonnenlichtes, unter Luftzutritt, auf eine wässerige Lösung von milchsaurem Calcium (E. Duclaux), sowie bei der Züchtung des Schimmelpilzes *Eurotiopsis Gayoni*, in milchsäurehaltigen Nährlösungen (P. Mazé).

Von theoretischem Interesse ist die auch praktisch, allerdings mit nur negativem Erfolge, versuchte Gewinnungsweise des Äthylalkohols aus dem Äthylen: C^2H^4, des Steinkohlengases oder der Kokereigase. Werden diese Gase mit mäßig erwärmter konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so wird das Äthylen in reichlicher Menge unter Bildung von Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$, absorbiert:

$$C^2H^4 + H^2SO^4 = C^2H^5.HSO^4.$$

Kocht man alsdann die auf diese Weise gebildete Äthylschwefelsäure mit Wasser, so wird dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure gespalten:

$$C^2H^5.HSO^4 + H^2O = C^2H^5.OH + H^2SO^4.$$

Auch das aus den Elementen C und H, sowie noch leichter aus Calciumcarbid darstellbare Acetylen: CH CH (s. S. 155), läßt sich in Äthylalkohol auf verschiedene Weise überführen: a) durch Addition von H^2O, bei Gegenwart von $HgBr^2$, zu Acetaldehyd: $CH^3—CH:O$ (s. dort), und Reduktion des letzteren; b) durch Reduktion zu Äthylen: $CH^2=CH^2$, bzw. Äthan: $CH^3—CH^3$, Verwandlung des Äthylens in Äthylschwefelsäure (s. oben), bzw. des Äthans in Monochloräthan: $CH^3—CH^2Cl$, und Erhitzen dieser Verbindungen mit Wasser oder Kalilauge.

Darstellung.

Die Gewinnung des Äthylalkohols geschieht nur fabrikmäßig in den Spiritusbrennereien oder Spritfabriken, und zwar ist der daselbst dargestellte Alkohol stets das Produkt der alkoholischen oder geistigen Gärung zuckerartiger Stoffe.

Die Materialien, welche zur Spiritusfabrikation Verwendung finden, enthalten entweder bereits fertig gebildeten Alkohol (Wein, Obstwein usw.), oder es ist in denselben ein gärungsfähiger Zucker vorhanden (Traubenzucker, Invertzucker) oder eine Zuckerart, die selbst zwar nicht gärungsfähig, aber leicht in einen gärungsfähigen Zucker zu verwandeln ist (Rohrzucker, Milchzucker), oder endlich eine Substanz, aus welcher durch geeignete Behandlung ein gärungsfähiger Zucker gebildet wird (Stärke). Je nach den Rohmaterialien, welche zur Spiritusfabrikation dienen, ist der Verlauf derselben ein verschiedener.

a) Gewinnung des Alkohols aus den alkoholischen Flüssigkeiten. Die alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche zur Gewinnung von Alkohol Verwendung finden, sind besonders der Wein und die Obstweine, also Flüssigkeiten, die bereits eine alkoholische Gärung durchgemacht haben und infolgedessen fertig gebildeten Alkohol enthalten. Die Abscheidung des Alkohols aus derartigen Flüssigkeiten geschieht durch direkte Destillation. Die hierzu verwendeten Apparate, welche auf dem Prinzip der fraktionierten Destillation beruhen, gleichen im wesentlichen denen, die zur Gewinnung des Spiritus aus der Melasse- oder Kartoffelmaische (s. unten) benutzt werden

Die Gewinnung von Alkohol aus Wein ist besonders in Frankreich, Spanien und Portugal gebräuchlich. Je nach der Konzentration bezeichnet man derartigen Weinspiritus als Franzbranntwein: *Spiritus vini gallici*, oder als Kognak. Ersterer enthält 85 und mehr Prozent Alkohol, letzterer, in neuerer Zeit auch in Deutschland und in anderen Ländern (vgl. S. 239) gewonnen, nur 50 bis 55 Proz.

Die Qualität des aus Wein destillierten Alkohols hängt ab von der Art und dem Alter des verwendeten Weines und der größeren oder geringeren Sorgfalt bei der Destillation desselben. Im frisch destillierten Zustande sind der Franzbranntwein und der Kognak farblos; erst durch die Aufbewahrung in eichenen Fässern nehmen dieselben eine gelbliche Farbe an, indem eine kleine Menge von Farb- und Extraktivstoffen aus den Fässern in Lösung geht.

Der aus Wein gewonnene Alkohol — Franzbranntwein und Kognak — zeichnet sich durch einen eigentümlichen, milden, gewürzhaften Geruch und Geschmack aus, welche durch das Aroma und Bukett des angewendeten Rohmaterials [Spuren von Weinfuselöl[1]) und von Önanthäther (s. unter Wein)] erzeugt werden.

Der gewöhnliche Franzbranntwein und der gewöhnliche Kognak des Handels — Façonpräparate — werden häufig aus gewöhnlichem Alkohol durch Vermischen mit Wasser und einer kleinen Menge künstlichen Önanthäthers bereitet.

Als Trester- oder Drusenbranntwein bezeichnet man einen Alkohol von 50 bis 60 Proz., welcher durch Destillation der in Gärung versetzten Weintrester gewonnen wird.

b) Gewinnung des Alkohols aus zuckerhaltigen Materialien. Von den zuckerhaltigen Materialien sind es besonders die Rückstände der

---

[1]) Das Weinfuselöl enthält besonders Propyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohole, ferner die Amyläther der Caprinsäure und Caprylsäure.

Rübenzuckerfabrikation, die Rübenmelassesirupe und die Zuckerrohrmelasse, welche zur Alkoholdarstellung ausgedehntere Verwendung finden. Verhältnismäßig nur geringe Mengen von Alkohol werden dagegen aus dem zuckerhaltigen Safte der Mohrrüben, der Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*), des Stein- und Kernobstes (Kirschen, Pflaumen, Feigen), der Melonen und Kürbisse, sowie aus Honig und Milch gewonnen.

Von den Zuckerarten, welche zur Alkoholdarstellung Verwendung finden, sind nur der Traubenzucker und der Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, direkt gärungsfähig, d. h. sie zerfallen unmittelbar unter dem Einflusse der Hefe im wesentlichen je in 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäureanhydrid:

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^2H^5.OH + 2\,CO^2.$$

Rohrzucker und Milchzucker werden erst durch die Hefe, unter Aufnahme je eines Moleküls Wasser, in gärungsfähige Zucker verwandelt, die ihrerseits dann weiter in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfallen.

Seit dem Aufblühen der Rübenzuckerfabrikation hat die Darstellung von Alkohol aus den unkristallisierbaren, sirupartigen Rückständen — der Rübenmelasse —, welche noch 40 bis 50 Proz. gärungsfähigen Zucker enthalten, einen besonderen Aufschwung, namentlich in Frankreich und in Böhmen, genommen. Das Verfahren der Verarbeitung der Melasse zu Alkohol ist ein verhältnismäßig einfaches, obschon dieselbe infolge eines Gehaltes an Bakterien und gärungshemmenden Fettsäuren, sowie des geringen Gehaltes an Hefenährstoffen ein etwas schwer vergärbarer Rohstoff ist. Zur Tötung der Bakterien und zur Abscheidung von Stoffen, die die Gärung beeinträchtigen, erhitzt man zunächst die Melasse nach Zusatz von etwas Wasser in Druckkesseln auf 1 bis 2 Atmosphären, neutralisiert alsdann die Masse, welche infolge des durch Ätzkalk bewirkten Scheidungsprozesses der Rohzuckerfabrikation alkalisch reagiert, nach weiterer Verdünnung mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die 15 bis 17 Proz. Zucker enthaltende Flüssigkeit hierauf mit besonders gezüchteter, gut genährter Darrmalzhefe, läßt bei einer Temperatur von 20 bis 25° gären und unterwirft die vergorene Masse schließlich der fraktionierten Destillation.

Die nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibenden Rückstände der Spiritusfabrikation aus Rübenmelasse — die Melasseschlempe — dienen zur Darstellung von Chlormethyl (s. S. 163), Methylalkohol und von Pottasche (siehe I. anorgan. Teil, S. 633).

Der aus der Rübenmelasse gewonnene Rohalkohol — Rübenspiritus — besitzt, im Vergleich mit dem aus Kartoffeln gewonnenen Alkohol — Kartoffelspiritus —, einen unangenehmen Geruch und Geschmack und repräsentiert infolgedessen zunächst einen geringeren Wert als letzterer. Durch sorgfältige Rektifikation läßt sich jedoch auch der Rübenspiritus von diesen aus übelriechendem Fuselöl bestehenden Beimengungen befreien.

Die Melasse, welche bei der Darstellung des Rohrzuckers aus Zuckerrohr, Zuckerrohrmelasse, gewonnen wird, dient zum großen Teil in Westindien (Jamaika, Cuba, Guadeloupe usw.), sowie in Britisch und Holländisch Guayana, Ostindien und anderen Zuckerrohr produzierenden Ländern zur Darstellung von Rum. Die Technik der Rumbereitung ist häufig noch eine primitive; erst in neuerer Zeit wird dieselbe durch Einführung besserer Destillationsapparate und Ausnutzung der Fortschritte auf gärungstechnischem Gebiete mehr und mehr vervollkommnet. Zum Teil werden die Zuckerrohrmelassen, nach Verdünnung mit Wasser, der Selbstgärung überlassen, zum Teil wird dieselbe mit dem bei der Rohrzuckerfabrikation abfallenden Zucker-

schaum und den von früheren Rumdarstellungen herrührenden Rückständen (Rumschlempe) vermischt. Diese Rückstände sollen als Ferment dienen. Das Destillat der vergorenen Masse ist farblos. Die gelbbraune Farbe der meisten Handelssorten rührt von einem Zusatz von Zuckercouleur her.

c) Gewinnung des Alkohols aus stärkehaltigen Materialien. Die überwiegend größten Mengen von Alkohol werden aus stärkehaltigen Materialien erzeugt, indem man letztere zunächst in gärungsfähigen Zucker überführt und diesen dann der Einwirkung der Hefe überläßt. Als Material zur Alkoholgewinnung dient besonders das Stärkemehl der Cerealienfrüchte (Roggen, Gerste, Weizen, Mais) und vor allem das der Kartoffeln.

Die Alkoholdarstellung aus Getreide ist bei weitem älter als die aus den Kartoffeln, indem letztere erst im 19. Jahrh. zur Entwickelung gekommen ist. Trotzdem hat die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln gegenwärtig die aus Getreide bei weitem überflügelt.

1. Aus Kartoffeln. Die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln sowie aus stärkehaltigen Materialien überhaupt zerfällt in drei Hauptoperationen: α) die Überführung des Stärkemehls in gärungsfähige zuckerartige Substanzen — Maischprozeß —, β) die Umwandlung dieser zuckerartigen Substanzen in Alkohol durch Gärung und γ) die Abscheidung des gebildeten Alkohols durch Destillation.

Um Stärke in gärungsfähigen Zucker überzuführen, benutzt man bei der Alkoholdarstellung — dem Brennereiprozesse — das Ferment der gekeimten Gerste, die Diastase. Dieses Ferment findet sich nicht nur in der gekeimten und wieder getrockneten Gerste — dem Gerstenmalz —, sondern ist auch in derselben, obwohl in geringerer Menge, schon vor dem Keimungsprozeß vorhanden. Fügt man zu den gekochten und breiartig zerkleinerten Kartoffeln nach der Abkühlung 5 Proz. zerquetschten Malzes und überläßt die Masse bei einer Temperatur von 60° sich selbst, so wird dieselbe alsbald dünnflüssig, indem die Stärke durch die fermentartige Wirkung der Diastase zu etwa 80 Proz. in Maltose und zu etwa 20 Proz. in Dextrin verwandelt wird:

$$\underset{\text{Stärke}}{5\,C^6H^{10}O^5} + 2\,H^2O = \underset{\text{Maltose}}{2\,C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Das Kochen und Zerkleinern der gewaschenen Kartoffeln geschieht in zylindrischen, dampfkesselähnlichen Apparaten, welche gewöhnlich innen mit einer Rühr- und Zerkleinerungsvorrichtung versehen sind, durch Wasserdampf unter einem Druck von 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären bei 140 bis 150° (früher in den Apparaten von Hollefreund, von Bohm und von Ellenberger, jetzt besonders in dem Dämpfer von Henze).

Die Verzuckerung des gleichmäßigen Stärkebreies geschieht nach vorhergegangener Abkühlung entweder direkt in den zur Dämpfung benutzten Zylindern (Hollefreund, Bohm) oder in besonderen, mit Rührwerk versehenen Apparaten (Ellenberger, Henze). Die Temperatur wird hierbei möglichst konstant auf 60° erhalten.

Ist der Verzuckerungsprozeß durch die Diastase beendet[1]), was gewöhn-

[1]) Die Überführung der Stärke in gärungsfähigen Zucker kann außer durch Diastase auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt werden, indessen hat diese Art der Maischbereitung nur wenig Anwendung gefunden. Die durch verdünnte Schwefelsäure gebildete Zuckerart ist keine Maltose, sondern Traubenzucker. Der durch die Diastase gebildeten Maltose sind auch kleine Mengen von Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, beigemengt. Auch durch *Amylomyces Rouxii* und durch andere Pilze wird Stärke verzuckert, wovon man in China und Japan zur Herstellung alkoholischer Getränke sowie in der Maisbrennerei Gebrauch macht.

lich nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden der Fall ist, so kühlt man die zuckerhaltige Flüssigkeit — Maische — zur Vermeidung von Spaltpilzentwickelung und Säuerung rasch ab, wobei man zugleich einen Teil der suspendierten Treber entfernt. Die 20 bis 25 Proz. Maltose und Dextrin enthaltende Maische wird alsdann in Bottichen, bei einer Temperatur von 15 bis 20°, mit Hefe versetzt und das Gemisch der alkoholischen Gärung überlassen.

Bei der Gärung der Maische zerfällt zunächst durch die fermentartige Wirkung der Hefe nur die Maltose, welche vollständig vergärungsfähig ist, unter Aufnahme von Wasser im wesentlichen in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:

$$\underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Äthylalkohol.}}{4\,C^2H^5.OH} + 4\,CO^2$$

Das neben der Maltose vorhandene Dextrin wird zunächst durch die Hefe nicht verändert, erleidet jedoch während der Gärung durch die Nachwirkung der Diastase, wenn bei der Verzuckerung der Stärke die Temperatur auf 60° erhalten war, zum Teil eine Umwandlung in Maltose, die ihrerseits dann ebenfalls durch die Hefe in CO^2 und Alkohol gespalten wird. Trotzdem werden in praxi nur etwa 75 bis 85 Proz. von dem angewendeten Stärkemehl vergoren, bezüglich als Alkohol erhalten.

Zur Vermeidung anderer Gärungsprozesse (Milch- und Buttersäuregärung usw.), welche die Ausbeute an Alkohol schmälern würden, pflegt man bei dem Brennereiprozesse rein gezüchtete Hefe (Brennereihefe) zu verwenden und Gärungstemperaturen über 25° durch Abkühlung zu verhüten. Diese Reinzüchtung der Hefe erfolgt für jede Gärung von neuem, da dieselbe bei dem stürmisch verlaufenden Gärungsprozesse des Brennereibetriebes degeneriert. Um die verwendete Hefe in ihrer Rassenreinheit zu erhalten, findet in den Kartoffel- und Getreidebrennereien neben der Hauptgärung der Maische noch ein besonderer Gärungsbetrieb: die Hefeführung, in kleinerem Maßstabe statt.

Zu dieser Hefeführung stellt man, um die Buttersäurefermente zu töten, bei 65 bis 70° ein Quantum Maische her, kühlt dieselbe auf 50° ab und erhält sie $^1/_2$ Tag lang genau bei dieser Temperatur, bis sich 1 Proz. Milchsäure gebildet hat. Ist dieser Säuregehalt, welcher eine weitere Entwickelung von Spaltpilzen verhindert, erreicht, so erhitzt man, zur Tötung der Milchsäurebakterien, die Maische $^1/_2$ Stunde lang auf 75°, kühlt dann auf 20° ab und sät schließlich „Reinhefe“ aus. Nachdem sich letztere auf etwa das 4- bis 5fache vermehrt hat, entnimmt man diesem Hefegut: Hefemaische, einen Teil als „Mutterhefe“ für die nächste Reinzüchtung und benutzt die Hauptmenge als „Anstellhefe“ für die Einleitung der Gärung in der Hauptmaische.

Als Ersatz für die durch die Milchsäurebakterien in der Hefemaische gebildete Milchsäure wendet man auch als Bakteriengift für die Hefereinzucht technische Milchsäure oder auch etwas Fluorammonium oder Fluorwasserstoffsäure an.

Der Alkoholgehalt der vergorenen Maische darf 14 Proz. nicht übersteigen, da sonst die Lebenstätigkeit der Hefe erlischt.

Nach Beendigung der Gärung wird der gebildete Alkohol durch Destillation aus der vergorenen Masse abgeschieden. Die hierzu verwendeten Apparate, welche auf dem Prinzipe der fraktionierten Destillation beruhen — früher in diskontinuierlicher Einrichtung, meist nach Pistorius, gegenwärtig als kontinuierliche Kolonnenapparate, besonders nach Böhm und nach Siemens konstruiert —, besitzen einen solchen Grad der Vollkommenheit, daß aus denselben direkt ein Alkohol hervorgeht, welcher nur noch 5 bis

20 Proz. Wasser und geringe Mengen des in dem Rohspiritus vorhandenen Fuselöles enthält. Die durch Destillation von Alkohol befreite Maische findet unter der Bezeichnung „Schlempe“ als Viehfutter Verwendung.

Die letzten Anteile des Fuselöles werden zur Gewinnung von Feinsprit mit einem Gehalt von 90 bis 96 Proz. Reinalkohol meist in besonderen Spiritusraffinerien durch Behandlung des zu entfuselnden oder zu dephlegmatisierenden Rohspiritus, nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 Proz., durch Filtration über frisch geglühte Holzkohle und darauf folgende nochmalige Rektifikation in Kolonnenapparaten verschiedener Konstruktion vollständig entfernt. In der neuesten Zeit sind von R. Ilges auch Destillationsapparate konstruiert worden, mit deren Hilfe in den Spiritusbrennereien direkt aus der vergorenen Maische, bei kontinuierlichem Betriebe, durch eine Operation Feinsprit hergestellt werden kann.

Fig. 28.

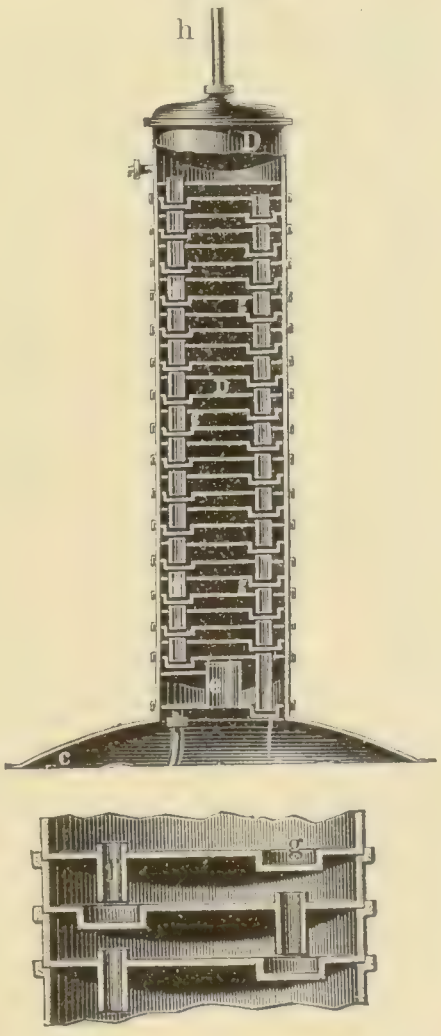


Fig. 28 illustriert die Kolonne des zur Rektifikation von Alkoholen und anderen Flüssigkeiten häufig benutzten Savalleschen Rektifikationsapparates. *C* ist die Destillierblase von 3,25 m Höhe und 3,7 m Durchmesser, deren Inhalt durch ein Spiralrohr, in welchem Dampf von 3 Atmosphären Spannung zirkuliert, erhitzt wird. Die hier entwickelten Alkoholdämpfe treten durch das Rohr *e* in die etwa 5 m hohe Rektifikationskolonne *D*. Letztere setzt sich aus vielen (bis 30) Abteilungen zusammen, von denen jede einzelne mit einem in einer Kapsel *g* endenden Abflußrohre *f* abwechselnd an der rechten und der linken Seite versehen ist. Die Abflußröhren erheben sich nur so weit über den Boden jeder Abteilung, daß immer nur eine dünne Flüssigkeitsschicht auf demselben befindlich ist. Während der Destillation bedecken sich die fein durchlöcherten Böden mit kondensiertem Alkohol, welcher durch den nachströmenden Dampf derartig einer beständigen Rektifikation unterworfen wird, daß bei *h* fuselfreier, hochgradiger Alkoholdampf austritt.

Bei der Reinigung und Rektifikation des Rohspiritus, der Darstellung von Feinsprit, resultieren in den Spiritusraffinerien zwei Nebenprodukte, nämlich der im Anfang der Rektifikation übergehende Vorlauf, welcher im wesentlichen aus Acetaldehyd: C^2H^4O, sowie kleinen Mengen von Acetal: $C^6H^{14}O^2$, und Crotonaldehyd: C^4H^6O, besteht, und der Nachlauf oder das Fuselöl oder das Phlegma, welches nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols übergeht. Das Fuselöl enthält die kohlenstoffreicheren Alkohole, die bei der alkoholischen Gärung neben Äthylalkohol in geringer Menge gebildet werden, nämlich Normal-Propylalkohol: $C^3H^7.OH$, primären Isobutylalkohol: $C^4H^9.OH$, tertiären Butylalkohol: $C^4H^9.OH$, und besonders Amylalkohole verschiedener Konstitution (s. dort).

Der in dem Vorlauf enthaltene Acetaldehyd ist in dem Rohspiritus als solcher nicht enthalten, sondern verdankt seinen Ursprung der Behand-

lung desselben mit Kohle. Hierbei werden nicht nur die durch die Verdünnung mit Wasser zum Teil ausgeschiedenen hochsiedenden Beimengungen durch die Kohle zurückgehalten, sondern es wird auch ein kleiner Teil des Äthylalkohols durch den von der Kohle absorbierten Sauerstoff oxydiert.

2. Aus Getreide. Die Verarbeitung der Cerealienfrüchte, des Roggens, der Gerste, des Weizens, des Mais usw. geschieht bis auf kleine, durch die Beschaffenheit des Materials bedingte Abweichungen im wesentlichen in gleicher Weise wie die der Kartoffeln. Um das in den Getreidekörnern enthaltene Stärkemehl freizulegen, ist es erforderlich, dieselben durch Schroten zu zerkleinern, den Mais sogar fein zu zermahlen. Die Umwandlung des Stärkemehles in Zucker geschieht auch hier durch Diastase, indem man 6 Tle. zerkleinertes Getreide mit 1 Tl. Gerstenmalz und der genügenden Wassermenge einer Temperatur von 60^0 aussetzt. Die Überführung der auf diese Weise gebildeten Maltose (vgl. oben) in Alkohol und die Abscheidung des letzteren geschieht in gleicher Weise wie bei der Verarbeitung der Kartoffeln.

In der Spiritusfabrikation aus Mais hat in der jüngsten Zeit das Amylomycesverfahren Verwendung gefunden. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Stärke des fein gemahlenen Mais zunächst mit einer geringen Menge Malz verflüssigt, die Maische dann durch Kochen sterilisiert und derselben hierauf, nach dem Abkühlen, eine Reinkultur von *Amylomyces Rouxii* oder *Mucor β* zusetzt, durch welche dann weiter eine Verzuckerung und Vergärung stattfindet. Nach beendeter Verzuckerung, welche sich hier vollständiger als durch Diastase vollzieht, wird die Gärung noch durch Zusatz von rein gezüchteter Hefe unterstützt.

Das Problem der technischen Darstellung des Alkohols aus Cellulose (Holz, Torf), nach vorheriger Überführung derselben in Traubenzucker durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, ist bisher in befriedigender Weise noch nicht gelöst, so daß dieselbe in Schweden und Norwegen über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen ist.

In Deutschland betrug die Gesamtproduktion an Alkohol in Hektolitern 1904/05: 3787450, 1905/06: 4376695, wovon 2871671 bzw. 3508125 aus Kartoffeln dargestellt wurden. Hiervon wurden rund je 2200000 Hektoliter zu Trinkzwecken verbraucht.

Darstellung von wasserfreiem Alkohol.
(*Alcohol absolutus.*)

Der aus den Spritfabriken hervorgehende Alkohol enthält gewöhnlich noch 5 bis 10 Proz. Wasser. Um den Alkohol hiervon zu befreien, behandelt man ihn mit Substanzen, welche energisch Wasser anziehen — geglühter Pottasche, Ätzkalk —, ohne sich mit dem Alkohol zu verbinden oder ihn zu zersetzen. Die Anwendung des Chlorcalciums als Entwässerungsmittels ist nicht zu empfehlen, da dieses mit dem Alkohol eine chemische Verbindung eingeht; das gleiche gilt von dem Calciumcarbid.

Zur Darstellung von absolutem Alkohol im pharmazeutischen Laboratorium übergießt man in dem zinnernen Einsatze einer Destillierblase 1 kg guten Ätzkalks, in haselnußgroßen Stücken, mit 2 Litern rektifizierten, fuselfreien Alkohols von 95 bis 96 Proz. und läßt das Gemisch 24 Stunden gut bedeckt unter zeitweiligem Umrühren stehen. Die Entwässerung des Alkohols findet schneller und vollständiger statt, wenn man denselben mit dem Ätzkalk erhitzt. Zu diesem Zwecke senkt man den mit Ätzkalk und Alkohol beschickten Einsatz in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Destillierblase ein,

verbindet ihn durch den Helm der Destillierblase dicht schließend mit der Kühlvorrichtung und erwärmt das den Einsatz umgebende Wasser einige Stunden auf 60 bis 70°. Die kleine Menge Alkohol, welche während dieses Erwärmens zuweilen schon übergeht, ist meist noch wasserhaltig und daher nur als gewöhnlicher Weingeist zu verwenden.

Nach 12stündigem Stehen ist schließlich der Alkohol aus dem Dampf- oder Wasserbade von dem Kalk abzudestillieren und die Destillation so lange fortzusetzen, als noch Alkohol übergeht.

Da die ersten Anteile des übergehenden Alkohols bisweilen noch eine sehr kleine Menge Wasser enthalten, so prüfe man das Destillat zeitweilig mittels des Alkoholometers (s. unten) auf seine Stärke und wechsele die Vorlage, sobald ein Alkohol von annähernd 99,5 Proz. übergeht.

Da der zur Entwässerung benutzte Ätzkalk nicht unbeträchtliche Mengen von Alkohol mechanisch, zum Teil auch chemisch gebunden, zurückhält, so füge man nach Beendigung der Destillation etwas Wasser zu dem Kalk und destilliere von neuem. Es resultiert alsdann noch eine nicht unbeträchtliche Menge eines wasserhaltigen, zu anderen Zwecken zu verwendenden Alkohols.

Sollte bei der Destillation des absoluten Alkohols eine Spur von Kalk mechanisch mit übergerissen werden, so ist das Destillat einer nochmaligen Rektifikation aus dem Wasserbade zu unterwerfen.

Der Alkohol, welcher im Handel unter dem Namen „*Alcohol absolutus* oder *Spiritus vini alcoholisatus*“ vorkommt, enthält gewöhnlich noch 1 bis 2 Proz. Wasser.

Um den Alkohol für wissenschaftliche Zwecke vollständig von jeder Spur Wasser zu befreien, löst man einige dünne Scheiben metallischen Natriums in dem durch Ätzkalk möglichst entwässerten Produkte auf und destilliert alsdann von neuem.

Um sehr geringe Mengen von Wasser in dem Alkohol nachzuweisen, bedient man sich des wasserfreien, vollkommen weißen Kupfersulfats, welches dasselbe bindet und sich infolgedessen mehr oder minder bläulich färbt.

Eigenschaften. Der vollkommen wasserfreie, reine Äthylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. In etwas wasserhaltigem Zustande besitzt derselbe einen angenehmen, geistigen Geruch. Im reinen, wasserfreien Zustande genossen, wirkt der Äthylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt und in mäßiger Menge genossen dagegen anregend auf den Organismus ein.

Das spez. Gew. des Äthylalkohols beträgt nach Fownes 0,7938 bei 15,5° (Wasser von 15,5° = 1); nach Klason 0,79413, nach Squibb 0,79326 bei 15° (Wasser von + 4° = 1); nach Gay-Lussac 0,7947 bei 15° (Wasser von 15° = 1). Das spez. Gew. in Dampfform wurde bei 100° zu 1,599 (Luft = 1) ermittelt. Unter normalem Luftdrucke siedet der reine Äthylalkohol bei 78,4°. Bei — 100° wird er noch nicht fest, sondern nur dickflüssig; bei — 129° tritt Zähflüssigkeit, bei — 130,5° Erstarren zu einer weißen, festen Masse ein (Olszewski und Wroblewski). Schmelzpunkt — 117,3° (Ladenburg).

Die Spannung der Dämpfe des Äthylalkohols beträgt:

Grad	mm	Grad	mm
bei 0	12,8	bei 30	78,5
„ 10	24,3	„ 50	219,9
„ 15	32,0	„ 80	812,7
„ 20	44,5	„ 100	1694,9

Der Äthylalkohol ist leicht entzündlich; angezündet verbrennt er mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu CO^2 und H^2O.

Zu Wasser besitzt der absolute Äthylalkohol eine sehr bedeutende Affinität; er zieht daher dasselbe aus der Luft begierig an und besitzt sogar die Fähigkeit, einigen Salzen — Soda, Glaubersalz — einen Teil ihres Kristallwassers zu entziehen. Infolge seiner wasserentziehenden Eigenschaften wirkt der Äthylalkohol fäulniswidrig, indem er leicht zersetzliche Stoffe entwässert. Mit Wasser mischt sich der Äthylalkohol in jedem Mengenverhältnis; dabei findet Entwickelung von Wärme und Kontraktion, d. h. Verminderung des Volumens, statt. Das Maximum der Kontraktion tritt ein, wenn bei 15° 53,94 Vol.-Tle. Alkohol mit 49,83 Vol.-Tln. Wasser gemischt werden. Statt 103,77 Vol.-Tln.:

$$\begin{array}{r} 53{,}94 \\ 49{,}83 \\ \hline 103{,}77 \end{array}$$

entstehen hierbei nur 100,0 Vol.-Tle. Der Äthylalkohol scheint sich hierbei mit Wasser zu einer chemischen Verbindung zu vereinigen, wenigstens entsprechen obige Mengenverhältnisse der Formel:

$$C^2H^5.OH + 3\,H^2O.$$

Die Siedepunkte der Gemische aus Alkohol und Wasser liegen zwischen 78,4 und 100°. Sie wechseln je nach den Mengenverhältnissen, in welchen beide Flüssigkeiten miteinander gemischt sind. Trotz der Verschiedenheit der beiden Siedepunkte gelingt es durch direkte Destillation nicht, aus wasserhaltigem Alkohol ein wasserfreies Präparat abzuscheiden. Das Destillat enthält stets kleinere oder größere Mengen von Wasser, selbst wenn der Siedepunkt des Alkohols bei der Destillation möglichst innegehalten wird.

Der Alkohol mischt sich nicht allein mit Wasser in jedem Mengenverhältnis, sondern auch mit Äther, Chloroform, Glycerin und zahlreichen ätherischen Ölen. Auch für viele feste Stoffe, besonders solche, welche von Wasser wenig oder gar nicht aufgenommen werden, ist der Alkohol ein vortreffliches Lösungsmittel. So lösen sich z. B. leicht in Alkohol die Campherarten, die Harze, die Alkaloide, viele Farbstoffe und zahlreiche andere organische Verbindungen. Fette und fette Öle werden dagegen, mit Ausnahme des Rizinusöles, nur wenig von Alkohol aufgenommen. Einige anorganische Verbindungen lösen sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht auf, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium und einige salpetersaure Salze. Andere anorganische Salze sind dagegen in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig oder gar nicht löslich, wie z. B. die Carbonate, Sulfate und Chloride der Alkalimetalle, und wieder andere Stoffe werden von Wasser wenig

oder fast gar nicht, von Alkohol aber leicht und in großer Menge gelöst, z. B. Jod und Brom. Schwefel und Phosphor werden von Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen.

Ähnlich wie der Methylalkohol vereinigt sich auch der Äthylalkohol nach Art des Kristallwassers mit einigen wasserfreien, anorganischen Salzen zu kristallinischen Verbindungen — Alkoholaten —, z. B. mit Ätzbaryt, Chlorcalcium: $CaCl^2 + 4\,C^2H^5.OH$, Magnesiumnitrat: $Mg(NO^3)^2 + 6\,C^2H^5.OH$, Zinnchlorid: $SnCl^4 + 2\,C^2H^5.OH$, Chlorlithium: $LiCl + 4\,C^2H^5.OH$, usw.

Manche Gase werden vom Alkohol in größerer Menge absorbiert als vom Wasser; 100 Vol. Alkohol lösen z. B. bei 15°: 6,7 Vol. Wasserstoff, 28 Vol. Sauerstoff, 12 Vol. Stickstoff, 326 Vol. Stickoxydul, 27 Vol. Stickoxyd, 14 413 Vol. Schwefligsäureanhydrid, 954 Vol. Schwefelwasserstoff, 320 Vol. Kohlensäureanhydrid, 20 Vol. Kohlenoxyd usw.

Die alkoholische Schwefelwasserstofflösung nimmt allmählich einen Geruch nach Mercaptan an, namentlich bei Gegenwart organischer und zum Teil auch anorganischer Stoffe. Ähnlich verhält sich auch eine Lösung von Schwefel in Alkohol.

Konzentrierte Schwefelsäure mischt sich mit dem Äthylalkohol unter Erwärmung und Bildung von Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$. Erwärmt man das Gemisch, so wird je nach den Mengenverhältnissen, welche von Äthylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, entweder Äthyläther: $C^2H^5.O.C^2H^5$, oder Äthylen: C^2H^4, gebildet (s. dort).

Sättigt man den absoluten Äthylalkohol in der Kälte mit Schwefelsäureanhydrid, so entsteht die zweibasische, wenig beständige Äthionsäure:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 2\,SO^3 = \begin{array}{l} CH^2.SO^3H \\ | \\ CH^2.O.SO^3H \end{array}$$

Äthylalkohol — Äthionsäure,

die bei dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in Schwefelsäure und in die der Äthylschwefelsäure isomere einbasische Isäthionsäure zerfällt, welche beim Verdunsten im Vakuum als hygroskopische, strahlig-kristallinische Masse verbleibt:

$$\begin{array}{l} CH^2.SO^3H \\ | \\ CH^2.O.SO^3H \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} CH^2.SO^3H \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + H^2SO^4$$

Äthionsäure — Isäthionsäure.

Arsensäure und Phosphorsäure wirken in analoger Weise wie die Schwefelsäure auf den Alkohol ein.

Salpetersäure vermag den Äthylalkohol in eine große Anzahl von Produkten überzuführen, deren Natur verschieden ist, je nach der Konzentration der Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung (s. unter *Spiritus aetheris nitrosi*).

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure verwandeln den Äthylalkohol in Chlor-, Brom-, Jodäthyl: C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5J (s. dort).

Chlor wird von absolutem Alkohol in sehr großer Menge absorbiert, indem als Hauptprodukt schließlich Chloral: $CCl^3—CH:O$ (s. dort), gebildet wird. Brom wirkt auf Äthylalkohol ähnlich wie das Chlor ein, unter Bildung von Bromal: $CBr^3—CH:O$. Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne

Einwirkung. Bei sehr langer Aufbewahrung von Jodtinktur oder beim Erwärmen derselben entstehen geringe Mengen von Jodwasserstoff und Jodäthyl. Auf verdünnten Alkohol wirkt Chlorkalk unter Bildung von Chloroform (s. S. 166) ein, auf absoluten Alkohol unter Entwickelung von Dämpfen unterchloriger Säure und Bildung eines gelben, explosiven, vielleicht aus unterchlorigsaurem Äthyläther: $ClO.C^2H^5$, bestehenden Öles. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Ätzkalilösung wird ebenfalls Chloroform gebildet. Brom und Jod erzeugen unter den gleichen Bedingungen Bromoform und Jodoform.

Bringt man den Äthylalkohol mit einer Lösung von Quecksilber oder von Silber in Salpetersäure zusammen, so bildet sich beim mäßigen Erwärmen unter lebhafter Einwirkung Knallquecksilber: $C^2HgN^2O^2$, bzw. Knallsilber: $C^2Ag^2N^2O^2$ (s. dort).

Durch oxydierende Agentien wird der Äthylalkohol in Acetaldehyd: $CH^3—CH:O$, und in Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, übergeführt. Der atmosphärische Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Äthylalkohol ein, wohl aber bei Gegenwart gewisser Pilze und anderer Sauerstoff übertragender Substanzen (s. unter Essig).

Kalium- und Natriumhydroxyd lösen sich in Äthylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne zunächst auf denselben einzuwirken. Bei der Aufbewahrung bräunen sich jedoch diese Lösungen, indem essigsaures Alkali und braunes Aldehydharz gebildet wird (vgl. *Tinctura kalina* I. anorgan. Teil, S. 570).

Ammoniak löst sich in Äthylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne daß letzterer bei gewöhnlicher Temperatur dadurch eine Veränderung erleidet.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Äthylalkohol auf, unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und Natriumäthylat: $C^2H^5.OK$ und $C^2H^5.ONa$. Das Natriumäthylat scheidet sich zunächst in Verbindung mit Alkohol: $C^2H^5.ONa + 2\,C^2H^5.OH$, als farblose Prismen aus. Im Vakuum auf 180° erhitzt, verbleibt die amorphe Verbindung $C^2H^5.ONa$. Beim Einleiten von CO^2 in Natriumäthylatlösung entsteht äthylkohlensaures Natrium: $CO^3.NaC^2H^5$; CS^2 erzeugt xanthogensaures Natrium: $CS^2O.NaC^2H^5$. Magnesium reagiert auf Alkohol erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Setzt man eine Lösung von 1,4 g Na in 25 ccm absoluten Alkohols zu einer Lösung von 3,25 g $FeCl^3$ (sublimiert) in 25 ccm absoluten Alkohols, so hinterläßt die filtrierte Mischung beim Verdampfen einen schwarzen Rückstand von Eisenäthylat: $Fe(O.C^2H^5)^3$, der sich in Alkohol, Chloroform und Benzol löst, durch Wasser aber zersetzt wird. In ähnlicher Weise läßt sich auch Aluminiumäthylat: $Al(O.C^2H^5)^3$, als eine weiße, im Vakuum destillierbare Masse darstellen. Reines Aluminium wird von siedendem Alkohol nur wenig angegriffen, wohl aber in Form von amalgamierten Blättchen.

Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt der Alkohol in Kohle, Wasserstoff, Wasser, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen, Benzol, Naphtalin, Phenol usw. (vgl. auch S. 142).

Anwendung. Im vollkommen wasserfreien Zustande wird der Äthylalkohol nur in sehr beschränktem Maße benutzt, und zwar lediglich zu wissenschaftlichen Zwecken. In mehr oder minder wasserhaltigem Zustande findet derselbe dagegen eine ungemein ausgedehnte und vielseitige Verwendung, im gewöhnlichen Leben sowohl als auch in den Künsten und Gewerben. In bei weitem größter Menge dient der Alkohol als Genußmittel, und zwar in Gestalt von Branntwein, Likören, Arrak, Kognak, Rum, Wein, Bier usw.

Der Alkohol findet ferner Verwendung wegen seiner leichten Entzündlichkeit als Beleuchtungs- und als Brennmaterial; wegen seiner antiseptischen Eigenschaften als Konservierungsmittel anatomischer Präparate; wegen seines Lösungsvermögens zur Gewinnung und Reindarstellung der Alkaloide und vieler anderer organischer Präparate; zur Herstellung von Tinkturen, Essenzen und Parfümerien, zur Bereitung von Lacken, Firnissen usw. Große Mengen von Alkohol dienen ferner zur Darstellung vieler chemischer Präparate, wie des Essigs, des Äthers, des Chloroforms, des Chlorals usw.

Aufbewahrung. In Anbetracht der Flüchtigkeit und starken Ausdehnung in der Wärme bewahre man den Alkohol an einem kühlen Orte in wohl verschlossenen, nicht bis zum Stopfen angefüllten Gefäßen auf. Beim Hantieren mit größeren Alkoholmengen vermeide man wegen der leichten Entzündlichkeit sorgfältig die Annäherung des Kerzenlichtes und anderer brennender Stoffe.

Nachweis des Äthylalkohols.

Um Äthylalkohol in einer Flüssigkeit nachzuweisen, unterwirft man dieselbe der Destillation, und zwar entweder im Wasserbade oder bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen Alkohols auf freiem Feuer. In beiden Fällen befindet sich der Alkohol vermöge seiner Flüchtigkeit in den ersten Anteilen des Destillates. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit flüchtige Säuren, so neutralisiere man dieselben vor der Destillation mittels Kaliumcarbonats; sind dagegen Ammoniak oder flüchtige Basen in dem Untersuchungsobjekte vorhanden, so sättige man diese zuvor mit verdünnter Phosphorsäure. Ist die Menge des in dem Untersuchungsobjekte vorhandenen Alkohols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben in dem Destillate schon durch den Geruch, den Geschmack und die Brennbarkeit bemerkbar machen. Genügt diese Prüfung nicht, oder enthält das Destillat zu wenig Alkohol, um dieselbe anzustellen, so benutze man zum Nachweis des Alkohols in Ermangelung anderer Characteristica folgende Reaktionen:

1. Zu einer kleinen Menge des zu prüfenden Destillates füge man verdünnte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erwärme das Gemisch auf 50 bis 60°, füge alsdann unter Umschütteln so viel von einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung angenommen hat, und stelle sie, nachdem die Gelbfärbung durch einen Tropfen Kalilauge beseitigt ist, alsdann 12 Stunden beiseite. War Alkohol in dem Destillat vorhanden, so finden sich am Boden der Flüssigkeit kleine gelbe Flitter von gebildetem Jodoform, deren kristallinische Beschaffenheit bei Betrachtung mit der Lupe oder mit dem Mikroskop (sechsseitige, sternförmig gruppierte Täfelchen) noch deutlicher hervortritt. Obschon es vermöge dieser Reaktion gelingt, Alkohol in einer Verdünnung von 1 : 1000 noch mit Sicherheit nachzuweisen, so ist doch nicht außer acht zu lassen, daß auch andere flüchtige Verbindungen, wie z. B. Aldehyd, Äther, Essigäther, Aceton usw., unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Jodoformbildung bewirken.

2. Eine kleine Probe des zu prüfenden Destillates versetze man mit einigen Tropfen Benzoylchlorid, schüttle die Mischung tüchtig und füge, nachdem dieselbe einige Minuten gestanden hat, Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu. Bei Gegenwart von Alkohol tritt der charakteri-

stische Geruch von Benzoesäure-Äthyläther auf, während der des überschüssigen Benzoylchlorids verschwindet.

Zuverlässiger ist die entsprechende Verwendung von Para-Nitrobenzoylchlorid, durch welches der gut kristallisierende, bei 57° schmelzende Para-Nitrobenzoesäureäther: $C^6H^4(NO^2)CO.OC^2H^5$, der durch Ausschütteln mit Äther isoliert werden kann, entsteht. Auch die Überführung in das bei 72,3° siedende Jodäthyl: C^2H^5J (s. S. 193), ist zur Identifizierung des Äthylalkohols zu empfehlen.

3. Eine kleine Probe des zu prüfenden Destillats säure man mit verdünnter Schwefelsäure an, füge so viel einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat zu, daß die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt erscheint, und erwärme das Gemisch einige Zeit gelinde. Bei Gegenwart von Weingeist färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von Chromoxydsulfat allmählich grün, es macht sich unter Umständen auch ein stechender Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. Auch diese Reaktion wird von einigen anderen leicht oxydierbaren, flüchtigen Körpern hervorgerufen.

4. Zur weiteren Charakterisierung kann man auch den Alkohol, welcher in dem zu prüfenden Destillat vorhanden ist, in Aldehyd und in Essigsäure überführen. Zu diesem Zwecke gieße man eine kleine Menge des Destillats in ein Porzellanschälchen, placiere über letzterem ein anderes Schälchen mit etwas Platinmohr, bedecke beide mit einer Glasglocke und stelle diese Vorrichtung einige Zeit an einen mäßig warmen Ort. Bei Gegenwart von Alkohol wird infolge der Oxydation seines Dampfes allmählich ein Geruch nach Aldehyd und nach Essigsäure bemerkbar werden. Gleichzeitig wird der Inhalt des Schälchens oder die Innenseite der Glasglocke saure Reaktion zeigen. Über die Reaktionen des Aldehyds s. dort.

Bestimmung des Alkoholgehaltes.
(Alkoholometrie.)

Infolge der Volumkontraktion, welche beim Vermischen von Alkohol und Wasser je nach den Mengenverhältnissen bald in größerem, bald in kleinerem Maße eintritt, geht die Änderung des spez. Gew. eines wasserhaltigen Alkohols nicht genau proportional vor sich mit der Änderung des Prozentgehaltes, obschon mit steigendem Wassergehalte eine Erhöhung des spez. Gew. an sich wohl stattfindet, und umgekehrt. Das Gesetz, welches der Volumkontraktion eines Wasser- und Alkoholgemisches zugrunde liegt, ist nicht bekannt, daher läßt sich aus dem spez. Gew. desselben nicht unmittelbar der Prozentgehalt an Alkohol berechnen. Da es jedoch praktisch und theoretisch von großer Wichtigkeit ist, aus dem spez. Gew. eines wässerigen Alkohols direkt mit Genauigkeit den Gehalt desselben an reinem Alkohol zu ermitteln, so sind durch sorgfältige Einzelversuche die spez. Gew. künstlich dargestellter Gemische von Wasser und reinem Äthylalkohol in sehr großer Anzahl ermittelt worden. Die nach diesen Ermittelungen entworfenen Tabellen gestatten nun ohne weiteres die Bestimmung des Alkoholgehaltes jeder beliebigen wässerigen Weingeistlösung. Zu letzterem Zwecke ist es nur nötig, das spez. Gew. des zu prüfenden wässerigen Alkohols mittels eines Aräometers oder der Mohrschen Wage bei einer Temperatur von 15,5° zu bestimmen, um dann aus der Tabelle den Gehalt an reinem Äthylalkohol in Gewichts- und in Volumprozenten abzulesen.

Derartige Alkoholbestimmungen haben jedoch nur dann einen Anspruch auf Genauigkeit, wenn die betreffende Flüssigkeit nur Alkohol und Wasser enthält. Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes bei Gegenwart von nicht flüchtigen Substanzen siehe unten.

Folgende Tabelle enthält meist nur die spez. Gew. in drei Dezimalen ausgedrückt. Die dazwischen liegenden spez. Gew. und die letzteren entsprechenden Gewichtsprozente und Volumprozente können leicht durch Rechnung gefunden werden, indem man die Differenz zweier aufeinander folgender Prozentzahlen durch 10 dividiert und diesen Quotienten für die Abnahme des spez. Gew. um je 0,001 addiert. Z. B. entspricht ein spez. Gew. von 0,953 : 32,87 Gew.-Proz., bzw. 39,47 Vol.-Proz., von 0,952 : 33,47 Gew.-Proz., bzw. 40,14 Vol.-Proz. Alkohol; die Differenz beider beträgt 0,60, bzw. 0,67. Ein spez. Gew. von 0,9529 entspricht somit $32{,}87 + 0{,}06 = 32{,}93$ Gew.-Proz. oder $39{,}47 + 0{,}067 = 39{,}537$ Vol.-Proz. Alkohol; ein spez. Gew. von 0,9525 : 32,87 $+ 5 \times 0{,}06 = 33{,}17$ Gew.-Proz. oder $39{,}47 + 5 \times 0{,}067 = 39{,}805$ Vol.-Proz. Alkohol. Vgl. auch die Tabellen S. 248.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Volumprozenten aus dem spezifischen Gewicht bei 15,5°C (Wasser von 15,5°C = 1) nach O. Hehner.

Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
0,9990	0,53	0,66	0,9927	4,19	5,24	0,9900	5,87	7,32	0,9873	7,73	9,62
0,9980	1,06	1,34	6	4,25	5,32	0,9899	5,94	7,40	2	7,80	9,70
0,9970	1,69	2,12	5	4,31	5,39	8	6,00	7,48	1	7,87	9,78
0,9960	2,28	2,86	4	4,37	5,47	7	6,07	7,57	0	7,93	9,86
0,9950	2,83	3,55	3	4,44	5,55	6	6,14	7,66	0,9869	8,00	9,95
0,9949	2,89	3,62	2	4,50	5,63	5	6,21	7,74	8	8,07	10,03
8	2,94	3,69	1	4,56	5,71	4	6,28	7,83	7	8,14	10,12
7	3,00	3,76	0	4,62	5,78	3	6,36	7,92	6	8,21	10,21
6	3,06	3,83	0,9919	4,69	5,86	2	6,43	8,01	5	8,29	10,30
5	3,12	3,90	8	4,75	5,94	1	6,50	8,10	4	8,36	10,38
4	3,18	3,98	7	4,81	6,02	0	6,57	8,18	3	8,43	10,47
3	3,24	4,05	6	4,87	6,10	0,9889	6,64	8,27	2	8,50	10,56
2	3,29	4,12	5	4,94	6,17	8	6,71	8,36	1	8,57	10,65
1	3,35	4,20	4	5,00	6,24	7	6,78	8,45	0	8,64	10,73
0	3,41	4,27	3	5,06	6,32	6	6,86	8,54	0,9859	8,71	10,82
0,9939	3,47	4,34	2	5,12	6,40	5	6,93	8,63	8	8,79	10,91
8	3,53	4,42	1	5,19	6,48	4	7,00	8,72	7	8,86	11,00
7	3,59	4,49	0	5,25	6,55	3	7,07	8,80	6	8,93	11,08
6	3,65	4,56	0,9909	5,31	6,63	2	7,13	8,88	5	9,00	11,17
5	3,71	4,63	8	5,37	6,71	1	7,20	8,96	4	9,07	11,26
4	3,76	4,71	7	5,44	6,78	0	7,27	9,04	3	9,14	11,35
3	3,82	4,78	6	5,50	6,86	0,9879	7,33	9,13	2	9,21	11,44
2	3,88	4,85	5	5,56	6,94	8	7,40	9,21	1	9,29	11,52
1	3,94	4,93	4	5,62	7,01	7	7,47	9,29	0	9,36	11,61
0	4,00	5,00	3	5,69	7,09	6	7,53	9,37	0,9849	9,43	11,70
0,9029	4,06	5,08	2	5,75	7,17	5	7,60	9,45	8	9,50	11,79
8	4,12	5,16	1	5,81	7,25	4	7,67	9,54	7	9,57	11,87

Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
0,9846	9,64	11,96	0,9800	13,15	16,24	0,9700	21,31	26,04	0,9240	47,36	55,13
5	9,71	12,05	0,9799	13,23	16,33	0,9690	22,08	26,95	30	47,82	55,60
4	9,79	12,13	8	13,31	16,43	80	22,85	27,86	20	48,27	56,07
3	9,86	12,22	7	13,38	16,52	70	23,62	28,77	10	48,73	56,54
2	9,93	12,31	6	13,46	16,61	60	24,38	29,67	00	49,16	56,98
1	10,00	12,40	5	13,54	16,70	50	25,14	30,57	0,9190	49,64	57,45
0	10,08	12,49	4	13,62	16,80	40	25,86	31,40	80	50,09	57,92
0,9839	10,15	12,58	3	13,69	16,89	30	26,53	32,19	70	50,52	58,36
8	10,23	12,68	2	13,77	16,98	20	27,21	32,98	60	50,96	58,80
7	10,31	12,77	1	13,85	17,08	10	27,93	33,81	50	51,38	59,22
6	10,38	12,87	0	13,92	17,17	00	28,56	34,54	40	51,79	59,63
5	10,46	12,96	0,9789	14,00	17,26	0,9590	29,20	35,28	30	52,23	60,07
4	10,54	13,05	8	14,09	17,37	80	29,87	36,04	20	52,58	60,52
3	10,62	13,15	7	14,18	17,48	70	30,44	36,70	10	53,13	60,97
2	10,69	13,24	6	14,27	17,59	60	31,00	37,34	00	53,57	61,40
1	10,77	13,34	5	14,36	17,70	50	31,62	38,04	0,9090	54,00	61,84
0	10,85	13,43	4	14,45	17,81	40	32,25	38,75	80	54,48	62,31
0,9829	10,92	13,52	3	14,55	17,92	30	32,87	39,47	70	54,95	62,79
8	11,00	13,62	2	14,64	18,03	20	33,47	40,14	60	55,41	63,24
7	11,08	13,71	1	14,73	18,14	10	34,05	40,79	50	55,86	63,69
6	11,15	13,81	0	14,82	18,25	00	34,52	41,32	40	56,32	64,14
5	11,23	13,90	0,9779	14,90	18,36	0,9490	35,00	41,84	30	56,77	64,58
4	11,31	13,99	8	15,00	18,48	80	35,50	42,40	20	57,21	65,01
3	11,38	14,09	7	15,08	18,58	70	36,00	42,95	10	57,63	65,41
2	11,46	14,18	6	15,17	18,68	60	36,56	43,56	00	58,05	65,81
1	11,54	14,27	5	15,25	18,78	50	37,11	44,18	0,8990	58,50	66,25
0	11,62	14,37	4	15,33	18,88	40	37,67	44,79	80	58,95	66,69
0,9819	11,69	14,46	3	15,42	18,98	30	38,22	45,41	70	59,39	67,11
8	11,77	14,56	2	15,50	19,08	20	38,78	46,02	60	59,83	67,53
7	11,85	14,65	1	15,58	19,18	10	39,30	46,59	50	60,26	67,93
6	11,92	14,74	0	15,67	19,28	00	39,80	47,13	40	60,67	68,33
5	12,00	14,84	0,9769	15,75	19,39	0,9390	40,30	47,67	30	61,08	68,72
4	12,08	14,93	8	15,83	19,49	80	40,80	48,21	20	61,50	69,11
3	12,15	15,02	7	15,92	19,59	70	41,30	48,75	10	61,92	69,50
2	12,23	15,12	6	16,00	19,68	60	41,80	49,29	00	62,36	69,92
1	12,31	15,21	5	16,08	19,78	50	42.29	49,81	0,8890	62,82	70,35
0	12,38	15,30	4	16,15	19,87	40	42,76	50,31	80	63,26	70,77
0,9809	12,46	15,40	3	16,23	19,96	30	43,24	50,82	70	63,70	71,17
8	12,54	15,49	2	16,31	20,06	20	43,71	51,32	60	64,13	71,58
7	12,62	15,58	1	16,38	20,15	10	44,18	51,82	50	64,57	71,98
6	12,69	15,68	0	16,46	20,24	00	44,64	52,29	40	65,00	72,38
5	12,77	15,77	0,9750	17,25	21,19	0,9290	45,09	52,77	30	65,42	72,77
4	12,85	15,86	40	18,08	22,18	80	45,55	53,24	20	65,83	73,15
3	12,92	15,96	30	18,85	23,10	70	46,00	53,72	10	66,26	73,54
2	13,00	16,05	20	19,67	24,08	60	46,46	54,19	00	66,70	73,93
1	13,08	16,15	10	20,50	25,07	50	46,91	54,66	0,8790	67,13	74,33

Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.	Spez. Gew.	Gew.-Proz.	Vol.-Proz.
0,8780	67,54	74,70	0,8560	76,88	82,90	0,8340	85,65	89,99	0,8120	93,93	96,08
70	67,96	75,08	50	77,29	83,25	30	86,04	90,29	10	94,28	96,32
60	68,38	75,45	40	77,71	83,60	20	86,42	90,58	00	94,62	96,55
50	68,79	75,83	30	78,12	83,94	10	86,81	90,88	0,8090	94,97	96,78
40	69,21	76,20	20	78,52	84,27	00	87,19	91,17	80	95,32	97,02
30	69,63	76,57	10	78,92	84,60	0,8290	87,58	91,46	70	95,68	97,27
20	70,04	76,94	00	79,32	84,93	80	87,96	91,75	60	96,03	97,51
10	70,44	77,29	0,8490	79,72	85,26	70	88,36	92,05	50	96,37	97,73
00	70,84	77,64	80	80,13	85,59	60	88,76	92,36	40	96,70	97,94
0,8690	71,25	78,00	70	80,54	85,94	50	89,16	92,66	30	97,03	98,16
80	71,67	78 36	60	80,96	86,28	40	89,54	92,94	20	97,37	98,37
70	72,09	78,73	50	81,36	86,61	30	89,92	93,23	10	97,70	98,59
60	72,52	79,12	40	81,76	86,93	20	90,29	93,49	00	98,03	98,80
50	72,96	79,50	30	82,15	87,24	10	90,64	93,75	0,7990	98,34	98,98
40	73,38	79,85	20	82,54	87,55	00	91,00	94,00	80	98,66	99,16
30	73,79	80,22	10	82,92	87,85	0,8190	91,36	94,26	70	98,96	99,35
20	74,23	80,60	00	83,31	88,16	80	91,71	94,51	60	99,29	99,55
10	74,68	81,00	0,8390	83,69	88,46	70	92,07	94,76	50	99,61	99,75
00	75,14	81,40	80	84,08	88,76	60	92,44	95,03	40	99,94	99,86
0,8590	75,59	81,80	70	84,48	89,08	50	92,81	95,29	39	99,97	99,98
80	76,04	82,19	60	84,88	89,39	40	93,18	95,55	38	100,0	100,0
70	76,46	82,54	50	85,27	89,70	30	93,55	95,82			

An Stelle der gewöhnlichen, nur das spez. Gew. angebenden Aräometer bedient man sich zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gewöhnlich der sogenannten Alkoholometer, welche an Stelle des spez. Gew. direkt den entsprechenden Alkoholgehalt, entweder in Volumprozenten — Alkoholometer von Tralles — oder in Gewichtsprozenten — Alkoholometer von Richter — angeben.

Im Deutschen Reiche wurde früher der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeistes nach Volumprozenten bestimmt, und zwar mittels des Alkoholometers von Tralles, für eine Temperatur von 12,5° R oder von 15,6° C. Unter einem Alkohol von 90 Proz. Tralles wird daher ein solcher verstanden, welcher bei 15,6° C in 100 ccm 90 ccm reinen Äthylalkohols enthält. Die Bestimmungen des Alkoholgehaltes mittels des Alkoholometers von Tralles gelten jedoch nur für eine Temperatur von 15,6° C. Ist die Temperatur des zu prüfenden Alkohols eine andere als 15,6° C, so muß in der Angabe des Alkoholometers eine Korrektur angebracht werden. Letztere geschieht nach folgender Regel: Man multipliziere die betreffende Temperaturdifferenz mit 0,4 und ziehe das so erhaltene Produkt von den gefundenen Volumprozenten ab, wenn die Temperatur des untersuchten Alkohols höher war als 15,6° C, man addiere es dagegen, wenn die Temperatur eine niedrigere war.

Hat man z. B. mittels des Alkoholometers von Tralles den Gehalt eines Weingeistes bei 17,6° C zu 90 Proz. gefunden, so würde derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C nur 89,2 Proz. betragen:

$$90 - \frac{2 \times 4}{10} = 89{,}2.$$

Hätte man andererseits den Gehalt eines Weingeistes bei 10,6° C zu 85 Vol.-Proz. ermittelt, so betrüge derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C 87 Vol.-Proz.:

$$85 + \frac{5 \times 4}{10} = 87.$$

Vom 31. Dezember 1888 ab wird im Deutschen Reiche der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeistes nur noch nach Gewichtsprozenten mittels des Gewichtsalkoholometers unter Zugrundelegung einer Normaltemperatur von 15° C bestimmt. Über die Umrechnung der bei anderen Temperaturen ermittelten Gewichtsprozente Alkohol auf die Normaltemperatur von 15° C siehe die Tabellen auf S. 230 und 231.

Die Umrechnung von Volumprozenten Alkohol: Prozente Tralles, in Gewichtsprozente Alkohol: Prozente Richter, und umgekehrt, kann leicht nach vorstehender Tabelle oder durch nachstehende Formeln bewirkt werden:

$$G = \frac{V \times 0{,}79425}{s} \text{ und } V = \frac{G \times s}{0{,}79425},$$

worin:

G = Gewichtsprozente: Prozente Richter,
V = Volumprozente: Prozente Tralles,
s = spez. Gew. des fraglichen Weingeistes bei 15° C,
0,79425 = spez. Gew. des wasserfreien Alkohols bei 15° C. (Wasser von 15° C = 1.)

Der Verkauf von Alkohol findet jedoch bisher in Deutschland fast allgemein noch nach dem Maß, nicht nach dem Gewicht statt. Als Verkaufseinheit dient hierbei ein Volum Alkohol, welches man mit 10000 Literprozenten bezeichnet. Da 100 Literprozente einem Liter absoluten, 100prozentigen Alkohols bei 15,6° C entsprechen, so sind 10000 Literprozente gleich einem Hektoliter (100 Liter) absoluten, 100prozentigen Alkohols, 1 Literprozent mithin gleich 10 ccm absoluten, 100prozentigen Alkohols.

Unter Zugrundelegung obiger Verkaufseinheit entsprechen z. B. 50 Liter Alkohol von 90 Vol.-Proz. bei 15,6° C einem Verkaufswerte von 50 × 90 = 4500 Literprozenten.

Wird der Alkohol nach Gewicht verkauft, was dem Verkauf nach Maß der größeren Genauigkeit und Einfachheit wegen vorzuziehen ist, so ergeben sich die handelsüblichen Literprozente direkt für die Normaltemperatur von 15° C unter Benutzung der nachstehenden amtlichen Tabelle, welche angibt, wieviel Liter reiner absoluter Alkohol bei 15° C in 100 kg Weingeist von verschiedener Konzentration enthalten sind.

Nach dieser Tabelle enthalten z. B. 50 kg Weingeist von 86 Gew.-Proz. 54,3 Liter absoluten Alkohols, einem Verkaufswert von 5430 Literprozenten bei 15° C entsprechend.

Um den Alkoholgehalt in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche neben Alkohol und Wasser noch andere Substanzen gelöst enthalten,

100 Kilogramm Weingeist von 15°C

mit Gew.-Proz.	enthalten Liter absol. Alkohol	mit Gew.-Proz.	enthalten Liter absol. Alkohol	mit Gew.-Proz.	enthalten Liter absol. Alkohol	mit Gew.-Proz.	enthalten Liter absol. Alkohol
10	12,6	45	56,8	65	82,1	82,5	104,15
11	13,9	46	58,1	65,5	82,7	83	104,8
12	15,1	47	59,3	66	83,3	83,5	105,4
13	16,4	48	60,6	66,5	83,95	84	106,0
14	17,7	49	61,9	67	84,6	84,5	106,7
15	18,9	50	63,1	67,5	85,2	85	107,3
16	20,2	50,5	63,8	68	85,8	85,5	107,95
17	21,5	51	64,4	68,5	86,5	86	108,6
18	22,7	51,5	65,0	69	87,1	86,5	109,2
19	24,0	52	65,6	69,5	87,75	87	109,8
20	25,2	52,5	66,3	70	88,4	87,5	110,45
21	26,5	53	66,9	70,5	89,0	88	111,1
22	27,8	53,5	67,5	71	89,6	88,5	111,75
23	29,0	54	68,2	71,5	90,25	89	112,4
24	30,3	54,5	68,8	72	90,9	89,5	113,0
25	31,6	55	69,4	72,5	91,55	90	113,6
26	32,8	55,5	70,1	73	92,2	90,5	114,25
27	34,1	56	70,7	73,5	92,8	91	114,9
28	35,3	56,5	71,3	74	93,4	91,5	115,5
29	36,6	57	72,0	74,5	94,05	92	116,1
30	37,9	57,5	72,6	75	94,7	92,5	116,8
31	39,1	58	73,2	75,5	95,3	93	117,4
32	40,4	58,5	73,9	76	95,9	93,5	118,05
33	41,7	59	74,5	76,5	96,6	94	118,7
34	42,9	59,5	75,1	77	97,2	94,5	119,3
35	44,2	60	75,7	77,5	97,85	95	119,9
36	45,4	60,5	76,4	78	98,5	95,5	120,55
37	46,7	61	77,0	78,5	99,1	96	121,2
38	48,0	61,5	77,6	79	99,7	96,5	121,85
39	49,2	62	78,3	79,5	100,35	97	122,5
40	50,5	62,5	78,9	80	101,0	97,5	123,1
41	51,8	63	79,5	80,5	101,65	98	123,7
42	53,0	63,5	80,2	81	102,3	98,5	124,35
43	54,3	64	80,8	81,5	102,9	99	125,0
44	55,5	64,5	81,4	82	103,5	99,5	125,6

wie z. B. im Wein, im Bier usw., gibt es verschiedene Methoden, von denen die nachstehenden die gebräuchlichsten sind:

1. In eine tubulierte geräumige Retorte oder in einen Destillierkolben (s. Fig. 12 a. S. 14), welche mit einem Liebigschen Kühler in Verbindung stehen, gebe man 100 ccm oder eine beliebige andere, genau abgemessene Menge der zu prüfenden Flüssigkeit und destilliere im Sandbade oder auf dem Drahtnetz unter sorgfältiger Kühlung $^1/_2$ bis $^2/_3$ der angewendeten

Amtliche Tabelle zur Ermittelung der wahren Stärke des Alko
Alkoholometers bei einer Tempe

Temperatur °C	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
	Wahre für obige scheinbare Stärke (Gew.-Proz.)																	
9	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0
10	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8
11	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,4
12	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0
13	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6
14	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4
15	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0
16	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6
17	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4
18	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0
19	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6
20	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2
21	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0
22	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,6	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6
23	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2
24	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	61,8	62,8	63,8	64,8	65,8	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8
25	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,4	62,4	63,4	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4
26	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,2	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2

Flüssigkeitsmenge ab. Das Destillat werde alsdann genau gemessen, hierauf das spez. Gew. desselben genau bei 15,5°C bestimmt und schließlich aus letzterem, unter Berücksichtigung des Volums des Destillates, die Menge Alkohol ermittelt, welche in der destillierten Flüssigkeit enthalten war.

Angenommen, es seien von 100 ccm Bier 52 ccm abdestilliert worden und das spez. Gew. des Destillates habe bei 15,5°C 0,9892 betragen, so entspricht diesem Werte nach der Tabelle S. 225 ein Alkoholgehalt von 8,01 Volumprozent; 100 ccm des angewendeten Bieres enthalten somit 4,16 Vol.-Proz. Alkohol:

$$\frac{8{,}01 \times 52}{100} = 4{,}165.$$

Soll der Alkoholgehalt nicht in Volumprozenten, sondern in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden, so sind die in vorstehendem Beispiele angewendeten 100 ccm Bier, entsprechend dem spez. Gew., in Grammen auszudrücken, das Destillat ist zu wägen und dann unter Berücksichtigung des so ermittelten Gewichtes der Alkoholgehalt zu berechnen. Angenommen, das spez. Gew. des untersuchten Bieres habe 1,0150 betragen, so entsprechen 100 ccm desselben 101,5 g. Das Destillat habe 50,5 g gewogen und das spez. Gew. desselben sei bei 15,5°C als 0,9892 ermittelt, entsprechend nach der Tabelle S. 225 6,43 Gew.-Proz. Alkohol, so enthält das untersuchte Bier 3,199 Gew.-Proz. Alkohol:

$$\frac{50{,}5 \times 6{,}43}{101{,}5} = 3{,}199.$$

. der Gew.-Proz. bei 15°C, wenn der Gehalt mittels des Gewichts-ischen 9 und 26°C bestimmt war.

81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Wahre für obige scheinbare Stärke (Gew.-Proz.)																			
33,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,6	98,6	99,6	—	—
32,8	83,8	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	—	—
32,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,0	99,0	—	—
32,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	—
31,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	—
31,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	—
31,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100
30,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8
30,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4
30,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2
29,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	98,0	99,0
29,2	80,2	81,2	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6
29,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,4	97,4	98,4
28,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,2
28,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,6	91,6	92,6	93,6	94,8	95,8	96,8	97,8
27,8	78,8	79,8	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,4	94,4	95,4	96,4	97,6
27,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,8	86,8	87,8	88,8	89,8	91,0	92,0	93,0	94,0	95,2	96,2	97,2
27,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	96,0	97,0

Der Alkoholgehalt ergibt sich unmittelbar, wenn man das Destillat auf das Volum oder auf das Gewicht der destillierten Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann bei 15,5°C bzw. 15°C (s. S. 248) genau das spez. Gew. bestimmt.

2. Um den Alkoholgehalt des Weines zu bestimmen, bedient man sich auch bisweilen an Stelle vorstehender Methode des Ebullioskops oder des Geisslerschen Vaporimeters.

Die Anwendung des Ebullioskops beruht darauf, daß verschiedene Gemische aus Wasser und Alkohol auch einen verschiedenen Siedepunkt besitzen, der um so niedriger liegt, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist, und umgekehrt. Will man mittels des Ebullioskops den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmen, so erhitzt man letztere in einem geeigneten Gefäße zum Sieden, senkt ein besonders konstruiertes Thermometer in die Dämpfe ein und liest an letzterem aus dem Stande des Quecksilberfadens direkt die empirisch ermittelten Alkoholprozente ab.

3. Genauere Resultate als das Ebullioskop, dessen Angaben nur annähernde sind, liefert bei sorgfältiger Konstruktion das Geisslersche Vaporimeter. Die Anwendung des Vaporimeters beruht darauf, daß die Spannkraft der Dämpfe eines Gemisches aus Alkohol und Wasser bei einer bestimmten Temperatur (im vorliegenden Falle bei der Siedetemperatur des Wassers) eine um so größere ist, je größer der Gehalt desselben an Alkohol ist. Die Tension des reinen Alkoholdampfes ist nämlich schon bei 78,4° gleich dem Drucke einer Atmosphäre, während die Tension des Wasserdampfes erst bei 100° diesem Drucke entspricht. Erhitzt man daher eine

Amtliche Tabelle zur Umrechnung von 1 kg Weingeist in Liter Weingeist bei 15°C.

Gew.-Proz.	1 kg = Liter	Gew.-Proz.	1 kg = Liter	Gew.-Proz.	1 kg = Liter	Gew.-Proz.	1 kg = Liter
1	1,0038	35	1,0560	67	1,1396	84	1,1957
2	1,0057	36	1,0580	67,5	1,1412	84,5	1,1975
3	1,0075	37	1,0601	68	1,1427	85	1,1994
4	1,0092	38	1,0623	68,5	1,1442	85,5	1,2012
5	1,0109	39	1,0644	69	1,1458	86	1,2030
6	1,0125	40	1,0667	69,5	1,1474	86,5	1,2049
7	1,0140	41	1,0690	70	1,1489	87	1,2068
8	1,0155	42	1,0713	70,5	1,1505	87,5	1,2087
9	1,0170	43	1,0737	71	1,1521	88	1,2106
10	1,0184	44	1,0761	71,5	1,1536	88,5	1,2125
11	1,0198	45	1,0785	72	1,1552	89	1,2144
12	1,0211	46	1,0810	72,5	1,1568	89,5	1,2164
13	1,0224	47	1,0835	73	1,1584	90	1,2183
14	1,0237	48	1,0860	73,5	1,1600	90,5	1,2205
15	1,0250	49	1,0886	74	1,1617	91	1,2223
16	1,0262	50	1,0912	74,5	1,1633	91,5	1,2243
17	1,0275	51	1,0939	75	1,1649	92	1,2264
18	1,0288	52	1,0966	75,5	1,1665	92,5	1,2285
19	1,0301	53	1,0993	76	1,1682	93	1,2305
20	1,0314	54	1,1020	76,5	1,1698	93,5	1,2327
21	1,0327	55	1,1047	77	1,1715	94	1,2348
22	1,0341	56	1,1075	77,5	1,1731	94,5	1,2370
23	1,0355	57	1,1103	78	1,1749	95	1,2392
24	1,0369	58	1,1131	78,5	1,1765	95,5	1,2413
25	1,0384	59	1,1160	79	1,1782	96	1,2436
26	1,0400	60	1,1188	79,5	1,1799	96,5	1,2458
27	1,0415	61	1,1218	80	1,1817	97	1,2482
28	1,0432	62	1,1247	80,5	1,1834	97,5	1,2505
29	1,0448	63	1,1276	81	1,1851	98	1,2528
30	1,0466	64	1,1306	81,5	1,1868	98,5	1,2552
31	1,0483	65	1,1336	82	1,1886	99	1,2576
32	1,0502	65,5	1,1351	82,5	1,1903	99,5	1,2601
33	1,0521	66	1,1366	83	1,1922	100	1,2626
34	1,0540	66,5	1,1381	83,5	1,1939		

alkoholische Flüssigkeit, wie z. B. den Wein, in einem geschlossenen, mit einer Art Manometer in Verbindung stehenden Raume auf 100°, so wird das Quecksilber in dem Manometer um so höher steigen, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eine an dem Quecksilbersteigrohr angebrachte Skala läßt dann bei dem Geisslerschen Vaporimeter aus dem Stande des Quecksilbers direkt die Alkoholprozente ablesen.

4. Zur annähernden Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere benutzte man früher bisweilen auch die sogenannte halymetrische

Amtliche Tabelle zur Ermittelung des Gewichtes von 1 Liter Weingeist bei 10, 15, 20 und 25° C.

Gew.-Proz. 15° C	1 Liter = Kilogramm				Gew.-Proz. 15° C	1 Liter = Kilogramm			
	10° C	15° C	20° C	25° C		10° C	15° C	20° C	25° C
60	0,8982	0,8942	0,8901	0,8860	83,5	0,8424	0,8381	0,8337	0,8293
61	0,8959	0,8919	0,8878	0,8837	84	0,8411	0,8368	0,8324	0,8280
62	0,8936	0,8896	0,8855	0,8813	84,5	0,8398	0,8356	0,8312	0,8268
63	0,8913	0,8873	0,8832	0,8790	85	0,8386	0,8343	0,8299	0,8255
64	0,8890	0,8850	0,8808	0,8766	85,5	0,8374	0,8330	0,8287	0,8242
65	0,8867	0,8826	0,8785	0,8742	86	0,8361	0,8317	0,8274	0,8229
66	0,8844	0,8803	0,8761	0,8719	86,5	0,8348	0,8305	0,8261	0,8217
67	0,8821	0,8779	0,8737	0,8695	87	0,8335	0,8291	0,8248	0,8204
68	0,8797	0,8756	0,8714	0,8671	87,5	0,8322	0,8279	0,8235	0,8191
69	0,8774	0,8732	0,8690	0,8647	88	0,8309	0,8266	0,8222	0,8178
70	0,8750	0,8709	0,8666	0,8623	88,5	0,8296	0,8253	0,8209	0,8165
71	0,8727	0,8685	0,8642	0,8599	89	0,8283	0,8239	0,8196	0,8152
72	0,8703	0,8661	0,8618	0,8575	89,5	0,8270	0,8226	0,8183	0,8139
73	0,8679	0,8637	0,8594	0,8551	90	0,8256	0,8213	0,8169	0,8125
73,5	0,8668	0,8626	0,8583	0,8539	90,5	0,8243	0,8200	0,8156	0,8112
74	0,8656	0,8613	0,8570	0,8527	91	0,8229	0,8186	0,8143	0,8099
74,5	0,8644	0,8602	0,8558	0,8515	91,5	0,8215	0,8173	0,8129	0,8086
75	0,8632	0,8589	0,8546	0,8502	92	0,8202	0,8159	0,8116	0,8072
75,5	0,8620	0,8577	0,8534	0,8490	92,5	0,8188	0,8145	0,8102	0,8059
76	0,8608	0,8565	0,8522	0,8478	93	0,8174	0,8131	0,8088	0,8045
76,5	0,8596	0,8553	0,8510	0,8466	93,5	0,8160	0,8117	0,8074	0,8031
77	0,8584	0,8541	0,8497	0,8453	94	0,8146	0,8103	0,8060	0,8017
77,5	0,8572	0,8529	0,8485	0,8441	94,5	0,8132	0,8089	0,8046	0,8003
78	0,8559	0,8516	0,8473	0,8429	95	0,8117	0,8075	0,8032	0,7989
78,5	0,8548	0,8505	0,8461	0,8417	95,5	0,8103	0,8060	0,8018	0,7974
79	0,8535	0,8492	0,8448	0,8404	96	0,8088	0,8046	0,8003	0,7960
79,5	0,8523	0,8480	0,8436	0,8392	96,5	0,8073	0,8031	0,7989	0,7946
80	0,8511	0,8467	0,8424	0,8380	97	0,8059	0,8016	0,7974	0,7931
80,5	0,8499	0,8455	0,8412	0,8368	97,5	0,8043	0,8002	0,7960	0,7917
81	0,8486	0,8443	0,8399	0,8355	98	0,8028	0,7987	0,7945	0,7902
81,5	0,8474	0,8431	0,8387	0,8343	98,5	0,8013	0,7971	0,7930	0,7887
82	0,8461	0,8418	0,8374	0,8330	99	0,7998	0,7956	0,7914	0,7872
82,5	0,8449	0,8406	0,8362	0,8318	99,5	0,7982	0,7941	0,7899	0,7857
83	0,8436	0,8393	0,8349	0,8305	99,8	0,7973	0,7931	0,7890	0,7848

Bierprobe. Diese Probe gründet sich darauf, daß 100 Tle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36 Tle. Kochsalz auflösen, Alkohol dagegen so gut wie gar nichts von dem Kochsalz aufnimmt, so daß mithin eine Flüssigkeit um so weniger Kochsalz zu lösen vermag, je reicher sie an Alkohol ist. Sättigt man daher das zu prüfende Bier mit Kochsalz, so kann man aus

der Menge des gelösten Salzes, unter Zuhilfenahme von Tabellen, annähernd den Alkoholgehalt desselben ermitteln.

Über die Details der unter 2., 3. und 4. nur dem Prinzip nach angegebenen, analytisch nur sehr wenig verwendeten Alkoholbestimmungsmethoden sind die Lehrbücher der technischen Chemie zu befragen.

Handelssorten des Äthylalkohols.

Der vollkommen wasserfreie, absolute Äthylalkohol, *Alcohol absolutus verus*, findet sich nicht im Handel vor (über dessen Bereitung s. S. 219).

Der beste käufliche absolute Alkohol enthält 99 Vol.-Proz. oder 98,38 Gew.-Proz. wasserfreien Alkohols. Derselbe besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,7990. Ein derartiger Alkohol führt gewöhnlich den Namen *Alcohol absolutus venalis* oder *Spiritus vini absolutus venalis*.

Tabelle

zur Verdünnung des Weingeistes mit Wasser, nach Gay-Lussac, angebend, wie viele Volume Wasser erforderlich sind, um 100 Volume Weingeist von bekanntem Gehalte bis auf einen bestimmten Gehalt zu verdünnen.

Das verdünnte Produkt soll zeigen Vol.-Proz.	Der zu verdünnende Weingeist enthält bei 15° C Volumprozente									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
90	6,4									
85	13,3	6,56								
80	20,9	13,79	6,83							
75	29,5	21,89	14,48	7,20						
70	39,1	31,05	23,14	15,35	7,20					
65	50,2	41,63	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	63,0	53,65	44,48	35,44	26,47	17,37	8,76			
55	78,0	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	95,9	74,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	117,5	105,34	93,30	81,38	60,54	57,78	46,09	34,47	22,90	11,41
40	144,4	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	178,7	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,98	73,08	58,21	43,59
30	224,1	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,46
25		266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20		355,80	329,84	304,01	278,26	252,68	226,98	201,43	175,95	150,55
15		505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,65
10		804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Als *Spiritus vini alcoholisatus* findet ein direkt aus den Spritfabriken hervorgehender Alkohol von 96 Vol.-Proz. oder 93,89 Gew.-Proz. praktische Verwendung. Das spez. Gew. eines solchen Alkohols beträgt 0,8125 bei 15°.

In der Pharmazie bedient man sich besonders eines Alkohols von 90 bis 91 Vol.-Proz. oder 85,74 bis 87,04 Gew.-Proz. entsprechend einem spez. Gew. von 0,8340 bis 0,8310 bei 15°. Ein Alkohol dieser Konzentration führt die Namen *Spiritus vini rectificatissimus*, *Spiritus vini*, *Spiritus*, *Alcohol vini*, *Alkohol*, Weingeist.

Als *Spiritus vini rectificatus*, *Spiritus vini dilutus*, *Spiritus dilutus*, verdünnter Weingeist bezeichnet die *Pharmac. germ. Ed. IV.* ein Gemisch aus 7 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proz. und 3 Tln. destillierten Wassers. Ein derartig verdünnter Alkohol enthält 68 bis 69 Vol.-Proz. oder 60,38 bis 61,43 Gew.-Proz. wasserfreien Alkohols, entsprechend einem spez. Gew. von 0,8950 bis 0,8930 bei 15°.

Für pharmazeutische Zwecke dient ausschließlich Äthylalkohol, welcher aus Kartoffeln bereitet ist (Kartoffelspiritus), wogegen der aus Rübenmelasse dargestellte Alkohol (Rübenspiritus) wegen seines weniger angenehmen Geruches hierzu keine Verwendung finden soll.

Sogenannter „fester Spiritus“ ist eine gelatinierte Auflösung von Natronseife (15 Proz.) in gewöhnlichem Spiritus.

Prüfung des Äthylalkohols.

Bei der Prüfung des Alkohols pflegt man gewöhnlich zunächst den Gehalt an wasserfreiem Alkohol festzustellen. Letzterer ergibt sich leicht durch das Alkoholometer oder durch Bestimmung des spez. Gew. unter Berücksichtigung der Temperatur (s. S. 227) und der Tabellen auf S. 225 bis 227. Die sonstige gute Beschaffenheit des Alkohols ergibt sich durch folgende Merkmale:

Farblosigkeit. Der Alkohol sei auch in dicker Flüssigkeitsschicht vollkommen wasserhell. Er werde auch nicht gefärbt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Gerbstoff, aus den Fässern herrührend —, ebensowenig trete beim Unterschichten von 5 ccm Alkohol mit einem gleichen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure, auch beim längeren Stehen, eine rötliche oder rotbraune Zone auf: Rübenspiritus (auch denaturierter Alkohol).

Flüchtigkeit. Der Alkohol besitze einen rein geistigen Geruch, neutrale Reaktion und hinterlasse beim Verdunsten (20 ccm) auf einem Uhrglase keinen wägbaren Rückstand.

Löslichkeit. Der Alkohol mische sich mit Wasser in jedem Mengenverhältnisse vollkommen klar, ebenso auch ohne Trübung und ohne Färbung mit konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge.

Fuselöl usw. Läßt man einige Tropfen des zu prüfenden Alkohols durch Verreiben auf der Handfläche verdunsten, so verbleibe keine Spur eines unangenehmen, fuseligen Geruches. Letzterer tritt noch deutlicher hervor, wenn man etwa 10 ccm des zu prüfenden Alkohols mit 10 ccm Wasser mischt und alsdann den Alkohol bei mäßiger Wärme verdunsten läßt. Das zurückbleibende Wasser sei vollkommen geruchlos, zeige kein Ölhäutchen, besitze neutrale Reaktion und werde weder von Schwefelwasserstoffwasser noch von Schwefelammonium verändert. Auch durch Schütteln von 10 ccm Alkohol mit 20 ccm Wasser und 10 ccm Äther und Verdunstenlassen der Ätherschicht auf einem Bäuschchen Watte läßt sich der Fuselgehalt durch den Geruch wahrnehmen.

Nach der *Pharmac. germ. Ed. IV.* sollen 10 ccm Alkohol mit 0,2 ccm Kalilauge gemischt, die Mischung auf 1 ccm verdunstet und der Rückstand

schließlich mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt werden; ein Geruch nach Fusel soll alsdann nicht auftreten.

Denaturierter Alkohol. Die Denaturierung des Alkohols für technische Zwecke soll nach dem Gesetze vom 15. XII. 1887 mit einem Gemisch aus 4 Tln. rohem Holzgeist (vgl. S. 210) und 1 Tl. Pyridinbasen[1]) geschehen, welches dem zu denaturierenden Alkohol in dem Verhältnis von 2,5 Liter zu 100 Liter reinen Alkohols zugesetzt wird. Obigem Denaturierungsgemisch können auch 4 Proz. Lavendel- und 6 Proz. Rosmarinöl noch zugesetzt werden. Zur Herstellung von Lacken oder von chemischen Präparaten (Chloroform, Alkaloide usw.) wird die Denaturierung durch Zusatz von $^1/_2$ Proz. Terpentinöl oder von 0,025 Proz. Tieröl oder von 10 Proz. Äther, zur Darstellung von Essig durch Zusatz von Wasser und Essig bewirkt.

Zur Herstellung von Brauglasur ist die Denaturierung durch Zusatz von 20 Proz. einer Lösung von 1 Tl. Schellack in 2 Tln. Alkohol von 95 Proz. zulässig.

Als besondere Denaturierungsmittel sind für bestimmte technische Zwecke, allein oder neben dem allgemeinen Denaturierungsmittel, auch zugelassen: Campher, Benzol, Petroleumbenzin, Chloroform, Jodoform, technisch reiner Methylalkohol, Ricinusöl und Natronlauge.

Die Erkennung von denaturiertem Alkohol kann schon durch den eigentümlichen Geruch des betreffenden Alkohols geschehen, namentlich wenn man etwas davon mit Wasser verdünnt oder auf der Handfläche verreibt.

Zum Nachweise von rohem Methylalkohol in Äthylalkohol (Erkennung von renaturiertem, d. h. von Pyridinbasen wieder befreitem Weingeist) versetzt man 20 ccm des zu prüfenden Äthylalkohols mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000); bei reinem Äthylalkohol bleibt die Rotfärbung während wenigstens fünf Minuten nahezu unverändert bestehen. Enthält der Äthylalkohol 1 Proz. Holzgeist[2]), so tritt schon nach ein bis zwei Minuten Braunfärbung des Gemisches ein; bei 2 Proz. Methylalkohol schon nach kaum einer Minute und bei 5 Proz. Methylalkoholgehalt sofort. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaktion mit einem notorisch reinen Äthylalkohol aus (s. auch unten: Nachweis von Holzgeist).

Nach der *Pharmac. germ. Ed. IV.* soll die Farbe eines Gemisches aus 10 ccm Weingeist mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen.

Gefärbten oder anderweitig verunreinigten Alkohol destilliere man vor der Prüfung mit Kaliumpermanganat im Wasserbade ab.

Aldehyd. Zum Nachweise von Aldehyd versetze man a) den mit einem gleichen Volum Wasser verdünnten Alkohol (10 ccm) mit 1 ccm ammoniakalischer Silbernitratlösung (3 g Silbernitrat, gelöst in 30 g Ammoniak

[1]) Die zur Denaturierung bestimmten Pyridinbasen sollen weingelbe Farbe besitzen, flüchtig sein, sich mit Wasser klar mischen und, bei Anwendung von 100 ccm, zu $^5/_{10}$ bis 140° und zu $^9/_{10}$ bis 160° überdestillieren. Beim Schütteln von 20 ccm dieser Pyridinbasen mit 20 ccm Natronlauge von 1,4 spez. Gew. sollen mindestens 18,5 ccm der Basen ungelöst bleiben. Beim Versetzen von 10 ccm einer wässerigen Lösung der Pyridinbasen 1 : 100 mit 5 ccm fünfprozentiger Chlorcadmiumlösung soll innerhalb von 10 Minuten eine reichliche kristallinische Ausscheidung eintreten. 10 ccm der wässerigen Pyridinbasenlösung 1 : 100 sollen mit 5 ccm Nesslerschem Reagens (s. I. anorgan. Teil, S. 147) einen weißen Niederschlag geben. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, soll zur Sättigung nicht weniger als 9,5 ccm Normal-Schwefelsäure gebrauchen.

[2]) Diese Angaben beziehen sich auf gereinigten, acetonhaltigen Methylalkohol.

von 0,923 spez. Gew., diese Lösung gemischt mit 3 g Ätznatron, gelöst in 30 g Wasser) und lasse die Mischung 12 bis 24 Stunden im Dunkeln stehen; es trete keine Färbung oder Reduktion von Silber ein.

b) 10 ccm Alkohol werden mit 1 ccm einer frisch bereiteten, farblosen wässerigen Lösung von salzsaurem Metadiamidobenzol (1 : 10) versetzt; es zeige sich innerhalb von zwei bis vier Minuten keine gelbe oder rotgelbe Färbung. Bei längerem Stehen liefert auch reiner Alkohol eine Gelbfärbung. Auf diese Weise sind noch 0,001 Proz. Aldehyd nachweisbar.

c) 10 ccm Alkohol, mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt, werden mit 2 ccm reinen, gegen Nesslersches Reagens indifferenten Chloroforms geschüttelt, das wieder abgeschiedene Chloroform mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt und mit einigen Tropfen Nesslerschem Reagens durchgeschüttelt; es trete keine gelbe oder gelbrote Färbung des letzteren ein. Nach Crismer gibt Aldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 400000 eine Gelbfärbung.

Nachweis des mit Holzgeist denaturierten Spiritus in Tinkturen usw. Die Erkennung des mit Holzgeist denaturierten Alkohols, sowie der Nachweis desselben in Tinkturen usw., welche damit hergestellt sind, basiert einesteils auf der Kennzeichnung des Acetongehaltes dieser Flüssigkeiten, anderenteils auf dem Nachweis des Methylalkohols durch Überführung in Formaldehyd. Der für diese Zwecke gelegentlich benutzte Weingeist enthält auf 100 Liter Alkohol 5 Liter Holzgeist mit einem Acetongehalt von 30 Proz.

I. Acetonnachweis.

1. *Spiritus, Spiritus aethereus, Spiritus formicarum.* a) 2 ccm dieser Flüssigkeiten werden mit 20 ccm Wasser verdünnt, das Gemisch mit 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung (1 : 100, frisch bereitet) versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und alsdann mit verdünnter Essigsäure angesäuert.

Sind die obigen Präparate acetonfrei, so ruft Natronlauge eine citronengelbe Färbung hervor, die nach dem Ansäuern mit Essigsäure vollständig wieder verschwindet. Bei Gegenwart von acetonhaltigem Holzgeist tritt nach Zusatz von Natronlauge eine rotgelbe und nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine violette Färbung auf: Legalsche Reaktion.

b) 5 ccm obiger Flüssigkeiten werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, das Gemisch mit 1 ccm Jodlösung (1 g Jod, 2 g Jodkalium, 10 g Wasser) versetzt und alsdann mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht. Sollte nach Verlauf von 10 Minuten die braunschwarze Färbung nicht verschwunden sein, so füge man zur Entfärbung wiederholt eine kleine Menge gepulverten Natriumthiosulfats zu.

Sind die drei obigen Präparate acetonfrei, so ist die Flüssigkeit alsdann klar und farblos und scheidet kein Jodoform aus. Letzteres würde sich dagegen, bei Gegenwart von acetonhaltigem Holzgeist, zunächst durch eine Trübung und bei weiterem Stehen durch die Abscheidung eines gelblichen, kristallinischen Pulvers bemerkbar machen: Jodoformreaktion.

2. *Spiritus camphoratus.* a) 2 ccm Campherspiritus werden mit 20 ccm Wasser verdünnt, und mit dem Filtrat werde alsdann direkt die Legalsche Reaktion ausgeführt.

b) 5 ccm Campherspiritus werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, und mit dem Filtrat werde alsdann direkt die Jodoformreaktion ausgeführt.

3. *Tinctura Jodi.* a) 2 ccm Jodtinktur werden mit 20 ccm Wasser verdünnt, das Gemisch wird alsdann durch vorsichtigen Zusatz von gepulvertem

Natriumthiosulfat entfärbt und hierauf direkt zur Ausführung der Legalschen Reaktion verwendet.

b) 5 ccm Jodtinktur werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, hierauf wird das Gemisch mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und nötigenfalls etwas gepulvertes Natriumthiosulfat zugefügt: Jodoformreaktion.

4. *Spiritus Sinapis, Spiritus Cochleariae.* 10 g dieser Flüssigkeiten werden in einer kleinen Retorte mit 1 ccm Kalilauge von 15 Proz. versetzt und von dieser Mischung, unter Anwendung eines kleinen Liebigschen Kühlers oder eines 75 cm langen Glasrohres, etwa 10 ccm auf dem Drahtnetze vorsichtig abdestilliert. Von dem Destillat werden 2 ccm zu der Legalschen Reaktion und 5 ccm zu der Jodoformreaktion verwendet.

5. *Spiritus saponatus, Spiritus sapon. camphor., Spiritus sapon. kalin., Spiritus Angelic. comp., Spiritus russicus, Tinctura Aloës, Tinct. Arnic., Tinct. Asae foetid., Tinct. Benzoës, Tinct. Canthar., Tinct. Catechu, Tinct. Capsic.* 10 ccm dieser Flüssigkeiten werden in einer kleinen Retorte mit 20 ccm Wasser verdünnt und von diesem Gemisch, wie unter 4. angegeben, etwa 10 ccm vorsichtig abdestilliert. Sollten die mit der zehnfachen Menge Wasser zur Ausführung der Legalschen Reaktion (2 ccm) und der Jodoformreaktion (5 ccm) verdünnten Destillate nicht klar sein, so sind dieselben vor der Benutzung zu jenen Reaktionen, nötigenfalls nach vorhergegangenem Schütteln mit wenig Talkpulver, durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter zu filtrieren.

Spiritus caeruleus ist vor der Destillation und Verdünnung mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Von *Tinctura Myrrhae* sind 20 ccm ohne Wasserzusatz zu destillieren und von dem Destillat 2 ccm bzw. 5 ccm dann zur Legalschen und zur Jodoform-Reaktion zu verwenden.

II. Methylalkoholnachweis.

Soll neben dem Aceton noch der Methylalkohol in genannten Spirituspräparaten nachgewiesen werden — was in praxi im allgemeinen entbehrlich ist —, so ist nach der amtlichen Verordnung vom 20. VI. 1905 in folgender Weise zu verfahren:

10 ccm des Spirituspräparates — *Tinct. Jodi* nach Entfärbung durch Zusatz von 5 ccm Wasser und 2 g gepulvertem Natriumthiosulfat — werden, wie unter I, 4 angegeben ist, direkt destilliert, bis 1 ccm übergegangen ist. Das Destillat wird mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 Proz.) vermischt und in das gut abgekühlte Gemisch, unter starkem Umschütteln, allmählich 1 g zerriebenes Kaliumpermanganat eingetragen. Sobald die Violettfärbung verschwunden ist, wird die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein Reagenzglas filtriert, das meist rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt und hierauf 1 ccm der nun farblosen Flüssigkeit mit 5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig gemischt. Dem abgekühlten Gemisch wird alsdann eine frisch bereitete Lösung von 0,05 g Morphinhydrochlorid in 2,5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure zugefügt und die Mischung durch Umrühren mit einem Glasstabe bewirkt.

Enthielt das untersuchte Spirituspräparat Methylalkohol, so tritt bald, spätestens innerhalb von 20 Minuten, eine violette bis dunkelviolettrote Färbung: Formaldehydreaktion, ein. Methylalkoholfreie Präparate zeigen nur eine schmutzige Trübung.

Alkoholische Getränke.

Als alkoholische oder geistige Getränke bezeichnet man eine Reihe von Flüssigkeiten, welche ihren Geschmack und ihre Wirkung ganz oder zum Teil dem Gehalt an Alkohol verdanken. Die Menge des Alkohols, welche in derartigen Getränken vorhanden ist, ist je nach der Bereitung derselben sehr verschieden:

Branntwein.

Als Branntwein bezeichnet man Getränke mit einem Alkoholgehalt von 40 bis 50 Vol.-Proz., welche meist durch Destillation vergorener Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs, zuweilen aber auch nur durch einfaches Mischen von stärkerem Weingeist mit Wasser bereitet werden. Die durch Destillation gewonnenen Branntweine enthalten gewöhnlich kleine Mengen aromatisch riechender, mit dem Alkohol übergehender Stoffe, welche demselben, je nach dem Ursprunge, einen eigentümlichen Geruch und Geschmack verleihen[1]). Man unterscheidet zwischen den eigentlichen Branntweinen, meist mit hohem Alkohol- und geringem Extraktgehalt, und den Likören, meist durch Mischen von Alkohol mit Zuckerlösung und Essenzen oder mit alkoholischen Pflanzenextrakten hergestellt. Zu den feineren Branntweinen zählen der Arrak, der Kognak und der Rum.

Der **Arrak** (*Spiritus oryzae*) wird durch wiederholte Destillation von vergorener Reismaische oder vergorenem Palmensaft oder einem Gemisch von beiden in Ostindien (Goa, Madras), Batavia auf Java und auf Ceylon in großer Menge gewonnen. Zur Herstellung des Arraks dient auf Java Reismaische, meist unter Zusatz von Rohrzuckermelasse. Der vergorenen Masse wird vor der Destillation bisweilen etwas Palmwein zugefügt. Auf Ceylon bildet der Saft der Blütenkolben der Kokospalme (Toddy) das Hauptmaterial zur Gewinnungs des Arraks. Der Arrak enthält etwa 60 Vol.-Proz. Alkohol und besitzt ein spez. Gew. von 0,914 bis 0,918. Der Arrak enthält gewöhnlich nur 0,08 Proz. Extrakt, 0,020 Proz. Asche und nur Spuren von Chlor-, Schwefelsäure- und Calciumverbindungen.

Der **Kognak** wurde ursprünglich nur durch Destillation des Weines im südlichen Frankreich, besonders im Charente-Departement, gewonnen (s. S. 213). Gegenwärtig bezeichnet man häufig mit dem Namen Kognak Branntweine, die nur als Grundlage einen Teil abgelagerten Weindestillats enthalten, im übrigen durch Mischen mit Weingeist und Wasser hergestellt werden. Nur ein reines Weindestillat dürfte streng genommen als echter Kognak bezeichnet werden, jedoch kommen solche nur selten im Handel vor. Der Anteil von Weindestillat, welcher in den Kognaks des Handels enthalten ist, wird in Frankreich nicht nur aus Charentewein gewonnen, sondern auch durch Destillation von spanischen, portugiesischen, italienischen und anderen Weinen erhalten. Auch in Deutschland, Österreich, Italien, Kalifornien usw. wird jetzt nach demselben Prinzip Kognak hergestellt. Die Farbe des Kognaks wird bei den feineren Sorten durch längeres Lagern des Weindestillates in eichenen oder eschenen Fässern herbeigeführt; die billigeren Kognaksorten werden häufig mit Caramel oder mit Rosinen- und Pflaumenauszügen gefärbt. Bisweilen erhalten letztere Sorten auch einen Zusatz von altem Weißwein oder von etwas Zucker, um denselben die Härte zu benehmen, die sonst erst durch längeres Lagern verloren geht.

---

[1]) Geruch, Geschmack und Farbe derartiger Branntweine werden jedoch sehr häufig durch Zusätze künstlicher Äther, Essenzen und Tinkturen nachgeahmt, besonders bei Arrak, Kognak und Rum.

Ähnlich wie beim Kognak liegen auch gegenwärtig die Verhältnisse beim Franzbranntwein (s. S. 213).

Guter Kognak enthält 50 bis 55 Vol.-Proz. Alkohol, 0,6 bis 1,2 Proz. Extrakt, 0,01 bis 0,02 Proz. Asche, 0,0 bis 0,6 Proz. Zucker. Das spez. Gew. beträgt 0,922 bis 0,940. Ein Kognak, welcher nach der Inversion (s. Wein) mehr als 0,8 Proz. Zucker, auf Traubenzucker berechnet, enthält, ist als künstlich versüßt zu beanstanden.

Der **Rum**, Taffia, Rataffia (*Spiritus Sacchari*), welcher aus vergorener Zuckerrohrmelasse und aus vergorenen Rohrzuckerrückständen besonders in Westindien (Jamaika-Rum) bereitet wird (s. S. 214), enthält gewöhnlich 60 bis 70 Vol.-Proz. Alkohol, entsprechend einem spez. Gew. von 0,872 bis 0,887. Der Extraktgehalt des Rums beträgt gewöhnlich 0,04 bis 0,85 Proz., der Aschengehalt 0,004 bis 0,05 Proz. Es kommen jedoch auch echte Jamaika-Rums im Handel vor mit einem Gehalt von 75 bis 90 Vol.-Proz. Alkohol. Der frisch destillierte Rum ist farblos; die dunkelgelbe Farbe tritt erst beim Lagern desselben in eichenen Fässern, infolge einer Aufnahme von Extraktivstoffen, auf. Nicht selten wird dieselbe künstlich, durch Zusatz von Caramel, hervorgerufen (nach W. Fresenius ist dies sogar immer der Fall).

Der Alkoholgehalt der zahlreichen übrigen Branntweinsorten schwankt zwischen 40 und 50 Vol.-Proz.; schlechtere Sorten enthalten häufig etwas weniger, bessere Sorten etwas mehr an Alkohol. So beträgt der Alkoholgehalt z. B. des Kornbranntweins (aus Roggen) 40 bis 50 Vol.-Proz., des gewöhnlichen Branntweins (aus Kartoffeln) 35 bis 40 Vol.-Proz., des Whisky (aus Gerste oder Mais) 50 bis 60 Vol.-Proz., des Genièvre oder Gin (Branntwein, welcher über zerstoßene Wacholderbeeren destilliert ist) 48 bis 50 Vol.-Proz., des Zwetschenbranntweins oder Slivovitza (aus vergorenen reifen Zwetschen) 40 bis 50 Vol.-Proz., des Kirschwassers (aus vergorenen, mit den Kernen zerstoßenen Kirschen) 46 bis 52 Vol.-Proz.

Das Kirschwasser enthält 0,03 bis 0,1 Proz. Essigsäure, 0,001 bis 0,002 Proz. Asche und 0,0008 bis 0,005 Proz. Cyanwasserstoff. Häufig enthält es auch Spuren von Kupfer: Blaufärbung durch einen Splitter von Guajakholz.

Eine chemische Charakterisierung der Echtheit eines Rums, Kognaks, Arraks, Franzbranntweins usw. ist kaum mit Sicherheit ausführbar. Das Äußere, der Geruch, der Geschmack, die Farbe pflegen, unter Benutzung eines notorisch echten Vergleichsobjektes, noch am meisten Anhaltspunkte zu liefern.

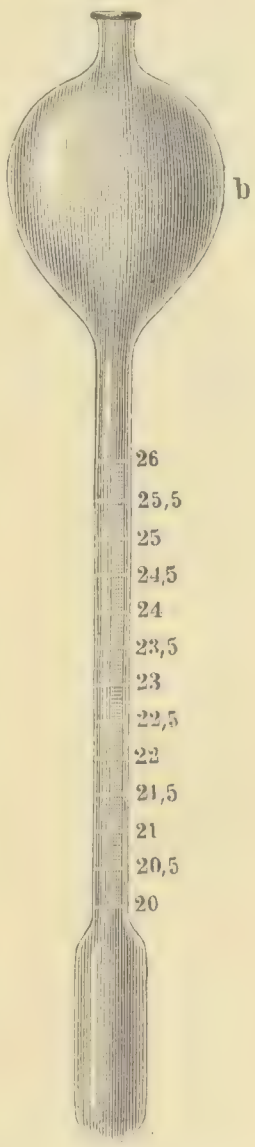
Als **Liköre** bezeichnet man Mischungen aus Wasser, Alkohol und Zucker (bisweilen auch Glycerin) mit verschiedenen aromatisch riechenden und schmeckenden Stoffen, deren Alkoholgehalt zwischen 30 und 55 Vol.-Proz. schwankt. Man unterscheidet feine Liköre (Rosoglio) und ordinäre Liköre (Aquavite), je nach der größeren oder geringeren Sorgfalt in der Auswahl der Materialien und in der Herstellung. Sehr stark zuckerhaltige, fast ölartig fließende Liköre werden Crèmes genannt.

Branntweine und Liköre dürfen weder gesundheitsschädliche Metallsalze (Cu, Pb, Zn) noch gesundheitsschädliche Farbstoffe, Bitterstoffe oder Essenzen enthalten. Bei der Untersuchung von Branntwein, Likören usw. pflegen weiter folgende Punkte ins Auge gefaßt zu werden:

1. Äußeres, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gew. 2. Extraktgehalt, Aschengehalt (vergleiche Bier, Wein). 3. Alkoholgehalt. Letzterer wird entweder durch direkte Bestimmung mit dem Alkoholometer oder durch Destillation (vgl. S. 229) ermittelt. 4. Reaktion: neutral oder doch nur sehr schwach sauer. 5. Prüfung auf Chlor, Schwefelsäure,

Kalk, nachdem der Alkohol unter Wasserzusatz verjagt ist. Bei normal destillierten Spirituosen sind nur Spuren hiervon vorhanden. 6. Prüfung auf Metalle durch H^2S in dem von Alkohol befreiten, mit HCl angesäuerten Liquidum. 7. Freie Schwefelsäure (in gewöhnlichem Branntwein) gibt sich zunächst durch stark saure Reaktion und durch starke Reaktion mit $BaCl^2$, sowie ferner beim Eindampfen mit Methylviolettlösung oder etwas Zucker (vgl. Essig) zu erkennen. Behufs quantitativer Bestimmung ermittle man die Azidität des durch Eindampfen oder besser durch Destillieren mit Wasserdämpfen von Essigsäure befreiten (vgl. Wein) Branntweins durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. 8. Zuckergehalt. Derselbe wird in derselben Weise wie im Wein bestimmt (s. S. 251). 9. Bestimmung des Fuselgehaltes. Der qualitative Nachweis des Fuselöles, d. h. der Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation, im Branntwein geschieht nach den Angaben auf S. 235, die quantitative Bestimmung desselben gelangt nach der von E. Sell verbesserten Röse-Stutzerschen Methode durch Ausschütteln mit Chloroform zur Ausführung.

Fig. 29.



a) Vorversuch. In das trockene Schüttelgefäß (Fig. 29) bringt man mit Hilfe eines langhalsigen, bis fast auf den Boden reichenden Trichters, ohne die Wandungen des Apparates zu benetzen, 20 ccm reinen, möglichst wasser- und alkoholfreien Chloroforms von 15°, so daß der untere Meniskus desselben scharf mit dem Teilstrich 20 zusammenfällt. Hierauf trägt man in das Schüttelgefäß 100 ccm fuselfreien Alkohols von genau 30 Vol.-Proz. (spez. Gew. 0,96564 bei 15°), der auf 15° abgekühlt ist, und 1 ccm Schwefelsäure von 1,2857 spez. Gew. ein, verschließt mit einem Korke, läßt dann den Inhalt in die Kugel *b* fließen und schüttelt die Mischung 150 mal tüchtig durch. Der Apparat ist hierauf in einen mit Wasser von 15° gefüllten Zylinder einzusenken. Nachdem sich die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt haben, versetzt man den Apparat in eine rotierende Bewegung, um die an den Wandungen haftenden Chloroformtröpfchen nach unten zu bringen, und liest schließlich, nach 10 Minuten langem Stehen bei 15°, das Volum der Chloroformschicht an der Skala ab. Die abgelesene Zahl (z. B. 21,64) dient als Basis für die Volumvermehrung der Chloroformschicht bei der Prüfung des Branntweins, dieselbe muß daher für das anzuwendende Chloroform jedesmal erst sicher festgestellt werden.

b) Hauptversuch. Zur Bestimmung des Fuselgehaltes werden 200 ccm des zu untersuchenden Branntweins von 15°, nach Zusatz von etwas Kalilauge, zu $^4/_5$ in einem geeigneten Destillierapparat in einen 200 ccm-Kolben abdestilliert, das Destillat (von 15°) bis zur Marke mit Wasser verdünnt und dann bei 15° genau das spez. Gew. desselben ermittelt [*D*]. Enthält das vorliegende Destillat *D* unter Zugrundelegung der Windischschen Tabelle (s. S. 248) mehr als 30 Vol.-Proz. Alkohol, so ergibt sich die Wassermenge, welche zu je 100 ccm desselben zuzusetzen ist, nach der Tabelle S. 243. Ist das Destillat *D* dagegen alkoholärmer als 30 Vol.-Proz., so ist dasselbe durch Zusatz von absolutem Alkohol entsprechend zu verstärken. Die Menge absoluten Alkohols (*x*), welche je 100 ccm obigen Destillats *D* von *l* Volum-

prozenten zuzusetzen ist, um dasselbe 30prozentig zu machen, ergibt sich als $\frac{300 - 10\,V}{7}$ ccm, nach dem Ansatze:

$$(100 + x) : (V + x) = 100 : 30.$$

Ist obiges Destillat *D* auf die eine oder die andere Weise auf 30 Vol.-Proz. gebracht, so ist nochmals das spez. Gew. desselben genau bei 15° zu bestimmen und letzteres nötigenfalls scharf auf 0,96564 zu bringen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist alsdann genau in derselben Weise wie bei dem Vorversuche mit Chloroform und Schwefelsäure (s. oben) zu schütteln und das Volum der Chloroformschicht schließlich ebenfalls an der Skala abzulesen. Letztere Prüfung ist doppelt auszuführen.

Je 0,01 ccm Volumvermehrung der Chloroformschicht über die bei dem Vorversuche *a* ermittelte Grundzahl entspricht einem Gehalte von 0,006631 Vol.-Proz. Fuselöl. Hatte z. B. der Vorversuch eine Volumvermehrung der Chloroformschicht von 20 ccm auf 21,64 ccm, der Hauptversuch dagegen eine solche auf 21,84 ccm ergeben, so würde die durch den Fuselgehalt des untersuchten Branntweins bedingte Volumvermehrung des Chloroforms 21,84 — 21,64 = 0,2 ccm betragen. Das betreffende Destillat würde somit 20 × 0,006631 = 0,13262 Vol.-Proz. Fuselöl enthalten.

Der auf diese Weise ermittelte Fuselölgehalt bedarf jedoch noch einer Umrechnung, da das Branntweindestillat *D*, wenn es nicht zufällig gerade 30 Vol.-Proz. Alkohol enthielt, durch einen Zusatz von Wasser oder von absolutem Alkohol erst hierauf gebracht wurde. Ist *f* der direkt ermittelte Fuselgehalt, *a* die Anzahl Cubikcentimeter Wassers oder absoluten Alkohols, die zu je 100 ccm des Destillates *D* zugesetzt werden mußten, um das spez. Gew. von 0,96564 bei 15° (= 30 Vol.-Proz. Alkohol) zu erzielen, so ergeben sich die wirklichen Volum-Prozente Fuselöl (*x*) nach dem Ansatze:

$$100 : f = (100 + a) : x; \qquad x = \frac{f\,(100 + a)}{100}.$$

Angenommen, 100 ccm des Destillates *D* seien zur Erzielung eines Alkoholgehaltes von 30 Vol.-Proz. mit 50 ccm Wasser verdünnt worden, und es habe sich nach der direkten Bestimmung ein Gehalt von 0,13262 Vol.-Proz. Fuselöl ergeben (s. oben), so würde der wirkliche Fuselölgehalt des untersuchten Branntweins 0,198975 Vol.-Proz. betragen:

$$x = \frac{0{,}13262\ (100 + 50)}{100}; \qquad x = 0{,}19893.$$

Von 258 im Kaiserlichen Gesundheitsamte nach obiger Methode untersuchten deutschen Trinkbranntweinen enthielten 33 kein Fuselöl; 51 bis zu 0,05; 55: 0,05 bis 0,1; 37: 0,1 bis 0,15; 45: 0,15 bis 0,2; 27: 0,2 bis 0,25; 6: 0,25 bis 0,3; 4: 0,3 bis 0,5 Vol.-Proz. Fuselöl.

Die zwischen den ganzen Prozentzahlen liegenden Bruchteile (Zehntel) sind leicht durch Rechnung zu ermitteln, z. B. 30,1: 0,33; 30,2: 0,66; 30,3: 0,99 usw.

Die Ermittelung des Fuselöles im käuflichen Weingeist erfolgt nach dem Gesetze vom 8. Dezember 1891 in derselben Weise wie im Branntwein. Der zu prüfende Weingeist wird hierbei vor dem Ausschütteln mit Chloroform direkt nach obigen Angaben genau auf 30 Proz. bei 15° gebracht. Die Berechnung der Volumzunahme des Chloroforms bei dem Hauptversuch b) gegen den Vorversuch a) (b — a) geschieht nach der nachstehenden Tabelle auf Gewichtsprozente Fuselöl in 100 Gew.-Tln. Alkohol bei 15°.

Tabelle zur Verdünnung des Alkoholdestillats auf 30 Vol.-Proz. (Temperatur 15° C).

Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proz.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proz.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proz.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proz.	sind zuzus. Wasser ccm
30	0	44	47,1	58	94,9	72	143,2
31	3,3	45	50,5	59	98,3	73	146,7
32	6,7	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,0	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

10. Denaturierter Alkohol. Die Gegenwart von denaturiertem Alkohol ist im Branntwein durch den Nachweis von Aceton und von Methylalkohol in ähnlicher Weise zu konstatieren wie in den Tinkturen (s. S. 237). Es sind hierzu 50 und mehr ccm Branntwein nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zu verwenden. Zum Nachweis der Pyridinbasen ist der Destillationsrückstand, welcher bei der Prüfung auf Aceton und Methylalkohol verbleibt, auf 5 bis 10 ccm einzudampfen und alsdann mit Natronlauge im Überschuß zu destillieren. Die Gegenwart von Pyridinbasen macht sich dann durch den Geruch und das Verhalten des Destillats gegen konzentrierte Chlorcadmiumlösung (s. S. 236) bemerkbar.

b—a ccm	Gew.-Proz. Fuselöl in 100 Gew.-Tln. Alkohol	b—a ccm	Gew.-Proz. Fuselöl in 100 Gew.-Tln. Alkohol	b—a ccm	Gew.-Proz. Fuselöl in 100 Gew.-Tln. Alkohol	b—a ccm	Gew.-Proz. Fuselöl in 100 Gew.-Tln. Alkohol
0,05	0,11	0,55	1,25	1,05	2,39	2,00	4,56
0,10	0,23	0,60	1,37	1,10	2,51	2,20	5,01
0,15	0,34	0,65	1,48	1,20	2,73	2,40	5,47
0,20	0,46	0,70	1,59	1,30	2,96	2,60	5,92
0,25	0,57	0,75	1,71	1,40	3,19	2,80	6,38
0,30	0,68	0,80	1,82	1,50	3,42	3,00	6,83
0,35	0,80	0,85	1,94	1,60	3,65	3,20	7,29
0,40	0,91	0,90	2,05	1,70	3,87	3,40	7,74
0,45	1,02	0,95	2,16	1,80	4,10	3,60	8,20
0,50	1,14	1,00	2,28	1,90	4,33	3,80	8,66

11. Glycerin, Saccharin usw. s. Wein. 12. Bitterstoffe, Branntweinschärfen (Paprika, Pfeffer usw.). Zur Erkennung dieser, zur Vortäuschung von Qualitätsbranntwein, minderwertiger Ware bisweilen zugesetzten Stoffe dient der Extraktrückstand. Geruch, Geschmack und sonstiges Verhalten (s. Bitterstoffe) liefern hierbei Anhaltspunkte.

Wein.

„Wein" ist nach dem Gesetz vom 24. V. 1901 das durch alkoholische Gärung aus dem Safte der Weintraube hergestellte Getränk. Streng genommen dürfte jedoch der Name „Wein" ausschließlich dem Getränke zukommen, welches durch Vergärung des ausgepreßten Saftes reifer Trauben und Klärung des vergorenen Produktes, ohne jedweden Zusatz, erhalten wird: Naturwein (vgl. unten).

Die Gärung des Traubensaftes — Mostes[1]) — findet gewöhnlich ohne direkten Hefezusatz statt. Die beim Stehen des Mostes an der Luft aus der Atmosphäre in denselben hineingelangenden Hefekeime entwickeln sich schon nach kurzer Zeit zu Hefezellen, welche ihrerseits den vorhandenen Zucker durch die produzierten Enzyme (s. S. 278) in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerlegen. Zugleich erfolgt eine Bildung kleiner Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure. In neuerer Zeit finden jedoch auch zur Vergärung des Mostes rein gezüchtete Hefen, die demselben zugesetzt werden, Verwendung. Ist die Gärung des Mostes beendet, so wird der Wein auf sogenannte Lagerfässer, welche damit vollständig angefüllt werden, gebracht und bei einer Temperatur von 5 bis 10° mehrere Monate behufs Klärung der Ruhe überlassen. Während dieses Lagerns findet noch eine geringe Nachgärung statt, gleichzeitig setzen sich allmählich die Hefeteilchen mit etwas Weinstein und anderen Stoffen zu Boden.

Die Bildung des Aromas — der Blume —, welches besonders die feinen Weine auszeichnet, findet hauptsächlich erst während des Lagerns des Weines statt. Die Blume des Weines wird gebildet durch sehr geringe Mengen ätherartiger Verbindungen der Caprinsäure und der Caprylsäure, der sogenannten Önanthäther. Die Natur dieser Önanthäther hängt von den Gärungsbedingungen und von der Art der Hefe ab.

Die Farbe der roten Weine rührt von dem blauen Farbstoffe (Önocyanin) der Hülsen der blauen oder blauschwarzen Trauben her, mit welchen man den Most behufs Herstellung von Rotwein gären läßt. Hierbei geht der blaue Farbstoff der Hülsen mit etwas Gerbsäure (Önotannin) in Lösung und erleidet dabei durch die freie Säure des Weines eine Umwandlung in Rot.

Die überwiegende Mehrzahl der im Handel befindlichen Weine sind keine naturellen Produkte, sondern Flüssigkeiten, auf welche die Methoden der sogenannten Weinverbesserung in mehr oder minder starkem Maße zur Anwendung gekommen sind. Diese, in gewissem Umfange (siehe unten) gesetzlich erlaubte Verbesserung der Weine bezweckt, minderwertigen Sorten den Charakter eines Genußmittels zu verleihen. Dies geschieht ent-

[1]) Die Ermittelung des Zuckergehaltes im Moste geschieht meist durch Senkspindeln, sogenannte Mostwagen. Die sehr gebräuchliche Oechslesche Mostwage zeigt auf einer Skala die Zahlen 50 bis 130 (Oechslesche Grade), entsprechend den spez. Gew. 1,050 bis 1,130 bei 15°, 50° Oechsle = 10,4, 51° = 10,6, 52° = 10,8, 53° = 11 Proz. Zucker im filtrierten Moste usw. Im Moste völlig reifer Trauben finden sich Traubenzucker und Fruchtzucker zu annähernd gleichen Teilen. Die Menge des Zuckers schwankt je nach der Weinsorte, der Lage und dem Jahrgang zwischen 16,6 und 23,6 Proz.

weder durch eine Vermehrung des Alkoholgehaltes oder durch eine Verminderung des Säuregehaltes oder endlich durch beides zu gleicher Zeit.

Das Chaptalisieren, ein von dem französischen Minister Chaptal eingeführtes Verfahren der Weinverbesserung, besteht in einer Abstumpfung des zu großen Säuregehaltes des Mostes durch Marmorpulver und in einer Vermehrung des Zuckergehaltes durch Zusatz von Rohrzucker.

Das Gallisieren — Verfahren von Ludwig Gall — bezweckt ebenfalls eine Verminderung des Säuregehaltes und Erhöhung des Zuckergehaltes des Mostes, gleichzeitig aber auch eine Vermehrung des Weines selbst. Zu diesem Behufe wird der saure Most bis zum normalen Säuregehalt mit Wasser verdünnt und hierauf Traubenzucker in entsprechender Menge zugefügt.

Das Pétiotisieren — Verfahren von Pétiot — besteht einfach darin, daß man Weintrester wiederholt mit Zuckerwasser vergären läßt; das Scheelisieren — nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins, benannt — in einem Zusatz von 1 bis 3 Proz. Glycerin zu dem vergorenen Weine.

Pétiotisierte Weine (Tresterweine) gehören zur Kategorie der Kunstweine, d. h. zu denjenigen Produkten, welche ohne Traubensaft bereitet werden, sei es nun durch Vergärung von Zuckerlösung bei Gegenwart gewisser Zusätze, oder sei es durch einfaches Mischen von Wasser, Alkohol, Glycerin usw. mit kleinen Mengen künstlich erzeugten Önanthäthers. Das gleiche gilt von den scheelisierten Weinen, den Hefenweinen und Rosinenweinen.

Die Tresterweine kennzeichnen sich durch einen hohen Aschengehalt (bis 0,4 Proz.) und hohen Gehalt an Gerbstoff (0,025 bis 0,032 Proz., wogegen die normalen Weißweine nur 0,001 bis 0,005 enthalten). Der Alkoholgehalt der Tresterweine ist, falls nicht Alkohol denselben zugesetzt ist, ein niedriger; ähnliches gilt meist auch von dem Gehalt an Phosphorsäure, Stickstoff, freier Säure und Extrakt.

Das Gipsen der Weine besteht darin, daß man den Most blauer Trauben, nebst den Hülsen, mit einem Zusatz von Gips vergären läßt, um hierdurch die Bildung von Essigsäure, den sogenannten Essigstich, zu verhüten, sowie eine schnellere Klärung des vergorenen Produktes und Erhöhung des Feuers herbeizuführen.

Nach dem Gesetze vom 24. V. 1901 ist als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. V. 1879 nicht anzusehen: I. Die anerkannte Kellerbehandlung, einschließlich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiß, Gelatine, Hausenblase usw.), von Kochsalz, Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen. Die Menge des zugesetzten Alkohols darf jedoch bei Weinen, die als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Raumteil auf 100 Raumteile Wein betragen. II. Die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein. III. Die Entsäuerung mittels reinen gefällten Calciumcarbonats. IV. Der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben-, Invert- und Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, sofern ein solcher Zusatz nur erfolgt, um den Wein zu verbessern, ohne seine Menge erheblich zu vermehren. Durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung darf jedoch der Gehalt des Weines an Extraktivstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter die bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden. Nach den Bestimmungen vom 2. VII. 1901 soll der Gesamtgehalt an Extraktivstoffen bei Weißweinen nicht unter 1,6 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende

Extraktrest nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren (Gesamtsäure) verbleibende Extraktrest nicht unter 1,0 g, der Gehalt an Mineralbestandteilen (Asche) nicht unter 0,13 g für 100 ccm Wein betragen.

Bei Rotweinen soll der Gesamtgehalt an Extraktivstoffen nicht unter 1,7 g, nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren nicht unter 1,3 g, nach Abzug der Gesamtsäuren nicht unter 1,2 g, die Menge der Asche nicht unter 0,16 g für 100 ccm Wein betragen.

Für die Beurteilung des Wertes eines Weines genügen jedoch diese Grenzzahlen allein nicht, vielmehr muß denselben stets eine vollständige Analyse (s. unten) zugrunde gelegt werden.

Das Verfahren des Chaptalisierens, Gallisierens, Alkoholisierens (Zusetzen von Alkohol zum Most oder zum Wein) und Gipsens innerhalb gewisser Grenzen ist somit nach dem Gesetze an und für sich nicht direkt als eine Fälschung des Weines zu bezeichnen.

Die Verfahren der sogenannten Weinverbesserung, des Chaptalisierens, Gallisierens, Alkoholisierens usw., würden nur dann an sich als Fälschung aufzufassen sein, wenn der Name „Wein“ nur einem Getränke zukäme, welches ohne jeden Zusatz nur durch alkoholische Gärung von reinem Traubensafte bereitet ist, wenn somit die Begriffe „Wein“ und „Naturwein“ identifiziert würden, was jedoch nach dem Gesetze vom 24. V. 1901 nicht der Fall ist.

Als eine strafbare Handlung ist es aber unter allen Umständen zu bezeichnen, wenn die in obiger Weise verbesserten oder veredelten Weine als echte naturelle Produkte, als Naturwein, ausgegeben und verkauft werden, da nach dem Gesetze vom 24. V. 1901 Wein, welcher einen nach IV gestatteten Zusatz erhalten hat, ebenso Rotwein, der mit Zuckerlösung hergestellt ist (s. Anmerkung), als Naturwein oder unter anderen Bezeichnungen, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, daß ein derartiger Zusatz nicht gemacht ist, feilzuhalten oder zu verkaufen verboten ist.

Als eine Verfälschung des Weines im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes (vom 14. V. 1879) ist insbesondere nach dem Gesetze vom 24. V. 1901 anzusehen die gewerbsmäßige Herstellung oder Nachahmung von Wein unter Verwendung 1. eines Aufgusses von Zuckerwasser oder Wasser auf Trauben oder Traubenmaische, sowie auf ganz oder teilweise ausgepreßte Trauben[1]); 2. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe; 3. von Rosinen, Korinthen oder eingedickten Moststoffen, sowie von Dulcin, Saccharin oder anderen Süßstoffen, als vorstehend unter IV. namhaft gemacht sind; 4. von Säure oder säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinsäure und Weinstein, von künstlichen Moststoffen und von Bukettstoffen; 5) von Obstmost, Obstwein, Gummi oder anderen Stoffen, durch welche der Extraktgehalt erhöht wird (unbeschadet der obigen, unter I. und IV. angegebenen Bestimmungen). Die unter Anwendung eines der vorbezeichneten Verfahren oder eines nach IV. (S. 245) nicht gestatteten Zusatzes hergestellten Getränke dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden, auch wenn die Herstellung nicht gewerbsmäßig erfolgt ist.

Bei der Herstellung von Weinen, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Handel kommen, gilt der Zusatz von Rosinen zum Most oder Wein nicht als Verfälschung. Für Schaumweine kommen obige Bestimmungen 1. bis 4. ebenfalls in Betracht. Schaum-

[1]) Ein Zusatz wässeriger Zuckerlösung zur vollen Rotweintraubenmaische zu dem unter IV. (S. 245) angegebenen Zwecke und mit den dort bezeichneten Beschränkungen ist behufs Herstellung von Rotwein gestattet.

wein, der gewerbsmäßig verkauft und feilgehalten wird, muß eine Bezeichnung tragen, welche das Land erkenntlich macht, in welchem er auf Flaschen gefüllt ist. Schaumwein, der aus Obst- oder Beerenwein hergestellt ist, muß außerdem noch eine Bezeichnung tragen, welche diese Verwendung erkennen läßt.

6. Lösliche Aluminiumsalze, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, Borsäure, Glycerin, Kermesbeeren, Salicylsäure, unreiner (fuselhaltiger) Sprit, unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker, Teerfarbstoffe oder Gemische, welche einen der genannten Stoffe enthalten, lösliche Fluorverbindungen und Wismutverbindungen dürfen zu Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, die anderen als Nahrungs- oder Genußmittel dienen sollen, nicht zugesetzt werden. Getränke, welche derartige Stoffe enthalten, dürfen weder feilgehalten noch verkauft noch sonst in den Verkehr gebracht werden.

Rotweine dürfen, mit Ausnahme ausländischer Dessert-, Süß- und Südweine, im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten, als in 2 g Kaliumsulfat: K^2SO^4, vorhanden ist.

Bestandteile des Weines.

Die wesentlichsten Bestandteile des Weines sind die folgenden: Wasser, Äthylalkohol, Homologe des Äthylalkohols (Propyl-, Butyl-, Amylalkohole usw.), Önanthäther (Caprinsäure-, Caprylsäure- und andere Säureäther), Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, saures weinsaures Kalium, weinsaures Calcium, Gerbstoff, Farbstoff (besonders im Rotwein), gummi- und schleimartige Substanzen, Glycerin, Traubenzucker bzw. Invertzucker, eiweißartige Stoffe, Fette, Mineralstoffe (Kalium, Calcium gebunden an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor usw.), Ammoniumsalze und Salze von Aminbasen und verwandten Verbindungen.

Das Mengenverhältnis der einzelnen Weinbestandteile ist je nach der Beschaffenheit des Mostes, der Art der Gärung und der Aufbewahrung ein sehr verschiedenes, immerhin ist das Verhältnis der Einzelbestandteile zueinander ein derartiges, daß sich aus demselben Anhaltspunkte für die Beurteilung der Qualität des Weines ergeben.

Weinanalyse.

A. Weiß- und Rotweine.

Zur Beurteilung der Qualität eines Weines sind nachstehende Bestimmungen nach folgenden, durch die amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vom 29. VI. 1901 festgestellten Methoden auszuführen:

Von dem zu untersuchenden Weine ist eine Probe von mindestens $1^1/_2$ Liter zu entnehmen; diese Probe ist in gut verschlossener und signierter, durchsichtiger Flasche zur Prüfung einzuliefern. Letztere erstreckt sich gewöhnlich auf spez. Gew., Gehalt an Alkohol, Extrakt, Asche, Schwefelsäure (bei Rotweinen), freie Säuren (Gesamtsäure), flüchtige Säuren, nicht flüchtige Säuren, Glycerin, Zucker, Polarisation, unreinen Stärkezucker (qualitativ) und fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen ist die Prüfung noch auszudehnen auf den Gehalt an Gesamtweinsäure (freie Weinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsäure), Schwefelsäure bei Weißweinen, schwefliger Säure, Saccharin, Salicylsäure (qualitativ), Gummi und Dextrin (qualitativ), Gerbstoff, Chlor, Phosphorsäure, Salpetersäure (qualitativ), Baryum, Strontium und Kupfer.

Alkoholtabelle nach K. Windisch bei 15° C, Wasser von 15° C = 1.

Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol
0,9940	3,29	3,31	4,14	0,9730	18,37	18,89	23,14	0,9440	35,66	37,80	44,93
35	3,58	3,60	4,51	25	18,76	19,30	23,63	30	36,11	38,33	45,50
30	3,87	3,90	4,88	20	19,14	19,71	24,12	20	36,56	38,84	46,07
25	4,17	4,20	5,25	15	19,53	20,12	24,60	10	37,00	39,35	46,63
20	4,47	4,51	5,63	10	19,91	20,52	25,08	00	37,44	39,86	47,18
15	4,77	4,81	6,01	05	20,28	20,92	25,56	0,9380	38,30	40,87	48,26
10	5,08	5,13	6,40	00	20,66	21,32	26,03	60	39,14	41,85	49,33
05	5,38	5,44	6,79	0,9695	21,03	21,71	26,50	40	39,97	42,83	50,37
00	5,70	5,76	7,18	90	21,40	22,10	26,96	20	40,78	43,79	51,39
0,9895	6,02	6,09	7,58	85	21,76	22,49	27,42	00	41,58	44,75	52,39
90	6,34	6,41	7,99	80	22,12	22,87	27,87	0,9280	42,37	45,69	53,39
85	6,66	6,75	8,40	75	22,47	23,25	28,32	60	43,14	46,63	54,36
80	6,99	7,08	8,81	70	22,82	23,63	28,76	40	43,90	47,55	55,32
75	7,33	7,42	9,23	65	23,17	24,00	29,20	20	44,65	48,47	56,27
70	7,66	7,77	9,66	60	23,52	24,37	29,64	00	45,40	49,39	57,21
65	8,00	8,12	10,09	55	23,86	24,73	30,06	0,9180	46,13	50,29	58,13
60	8,35	8,48	10,52	50	24,19	25,09	30,49	60	46,86	51,20	59,05
55	8,70	8,84	10,96	45	24,53	25,45	30,91	40	47,57	52,09	59,95
50	9,06	9,20	11,41	40	24,85	25,81	31,32	20	48,28	52,99	60,84
45	9,42	9,57	11,86	35	25,18	26,16	31,73	00	48,99	53,88	61,73
40	9,78	9,94	12,32	30	25,50	26,51	32,14	0,9080	49,68	54,76	62,61
35	10,14	10,32	12,78	25	25,82	26,85	32,54	60	50,37	55,65	63,47
30	10,52	10,71	13,25	20	26,13	27,19	32,93	40	51,06	56,52	64,34
25	10,89	11,09	13,72	15	26,45	27,53	33,33	20	51,73	57,40	65,19
20	11,27	11,48	14,20	10	26,75	27,86	33,71	00	52,40	58,27	66,03
15	11,65	11,88	14,68	05	27,06	28,19	34,10	0,8980	53,07	59,15	66,87
10	12,03	12,28	15,16	00	27,36	28,52	34,47	60	53,73	60,02	67,70
05	12,42	12,68	15,65	0,9590	27,95	29,17	35,22	40	54,38	60,88	68,53
00	12,81	13,08	16,14	80	28,53	29,81	35,95	20	55,03	61,75	69,34
0,9795	13,20	13,49	16,64	70	29,10	30,43	36,67	00	55,67	62,61	70,16
90	13,60	13,90	17,14	60	29,66	31,05	37,37	0,8880	56,31	63,47	70,96
85	14,00	14,32	17,64	50	30,21	31,66	38,06	60	56,94	64,33	71,76
80	14,39	14,73	18,14	40	30,74	32,25	38,74	40	57,57	65,18	72,55
75	14,79	15,15	18,64	30	31,27	32,84	39,40	20	58,19	66,04	73,33
70	15,19	15,56	19,14	20	31,79	33,42	40,06	00	58,81	66,89	74,11
65	15,59	15,98	19,65	10	32,30	33,99	40,70	0,8780	59,42	67,74	74,88
60	15,99	16,40	20,15	00	32,80	34,56	41,33	60	60,03	68,58	75,64
55	16,39	16,82	20,65	0,9490	33,30	35,11	41,95	40	60,63	69,43	76,40
50	16,79	17,23	21,16	80	33,78	35,66	42,57	20	61,23	70,27	77,15
45	17,19	17,65	21,66	70	34,26	36,21	43,17	00	61,82	71,12	77,90
40	17,58	18,07	22,16	60	34,73	36,75	43,77	0,8680	62,40	71,95	78,64
35	17,98	18,48	22,65	50	35,20	37,28	44,35	60	62,98	72,79	79,37

Alkoholtabelle (Fortsetzung).

Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm Wein	Gew.-Proz. Alkohol	Vol.-Proz. Alkohol
0,8640	63,56	73,63	80,09	0,8380	70,52	84,22	88,86	0,8120	76,29	94,03	96,13
20	64,13	74,46	80,81	60	71,01	85,01	89,48	00	76,67	94,73	96,61
00	64,69	75,29	81,52	40	71,50	85,80	90,09	0,8080	77,04	95,43	97,08
0,8580	65,25	76,12	82,23	20	71,97	86,58	90,70	60	77,40	96,11	97,54
60	65,83	76,94	82,92	00	72,44	87,35	91,29	40	77,76	96,79	97,99
40	66,36	77,76	83,61	0,8280	72,90	88,12	91,87	20	78,10	97,47	98,42
20	66,90	78,58	84,30	60	73,36	88,88	92,44	00	78,44	98,13	98,84
00	67,43	79,40	84,97	40	73,80	89,64	93,00	0,7980	78,77	98,79	99,26
0,8480	67,96	80,21	85,64	20	74,24	90,39	93,55	70	78,93	99,11	99,46
60	68,49	81,02	86,30	00	74,66	91,13	94,09	60	79,08	99,44	99,66
40	69,00	81,83	86,95	0,8180	75,08	91,87	94,61	50	79,24	99,76	99,86
20	69,52	82,63	87,60	60	75,49	92,59	95,13	0,79425	79,36	100	100
00	70,02	83,43	88,23	40	75,89	93,31	95,63				

Die Zwischenwerte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (vgl. S. 225).

Als Normaltemperatur ist 15° festgesetzt. Trübe Weine sind bei 15° vor der Untersuchung zu filtrieren. Die Mengen der Weinbestandteile werden derartig ausgedrückt, daß angegeben wird, wieviel Gramm des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° enthalten sind.

1. Spezifisches Gewicht ist bei 15° mit Hilfe der Westphalschen Wage oder amtlich mit Hilfe des Pyknometers zu ermitteln.

2. Alkohol. Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt innerhalb folgender Grenzen: leichte deutsche Weine 5 bis 6,5 Gew.-Proz., gute deutsche Weine 7 bis 9 Gew.-Proz., französische Weine 8 bis 10 Gew.-Proz., spanische, italienische, ungarische, griechische Weine 12 bis 16 Gew.-Proz.

Zur Ermittelung des Alkoholgehaltes werden 50 ccm Wein unter Zusatz von wenig Tannin (zur Verhinderung des Schäumens) und Benutzung eines Liebigschen Kühlers destilliert, bis etwa 35 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird in einem Pyknometer, welches genau 50 ccm bei 15° faßt, aufgefangen, der Inhalt, nach Abkühlung auf 15°, mit Wasser von 15° auf 50 ccm aufgefüllt und hierauf das spez. Gew. durch Wägung und Berechnung ermittelt. Die dem gefundenen spez. Gew. entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein ergeben sich nach der vorstehenden Tabelle von K. Windisch. Vgl. auch die Bestimmung des Alkohols im allgemeinen S. 229 f.

3. Extrakt. Als den Extraktgehalt des Weines bezeichnet man im Sinne der Bekanntmachung vom 29. IV. 1892 die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines. Der Extraktgehalt des gewöhnlichen Weines schwankt zwischen 1,5 und 4 Proz. Im Mittel beträgt derselbe bei guten Weinen etwa 2 Proz. Sogenannte Kunstweine (siehe oben), ebenso auch die stark gallisierten Weine enthalten wesentlich geringere, Südweine und süße Weine wesentlich größere Mengen von Extrakt.

Die Methode zur Bestimmung des Weinextraktes ist je nach der Menge desselben verschieden. Man berechnet daher zunächst den Wert x (spez. Gew.

Extrakttabelle.

x	E	x	E	x	E	x	E
1,005	1,29	1,029	7,50	1,053	13,73	1,077	20,00
1,006	1,55	1,030	7,76	1,054	13,99	1,078	20,26
1,007	1,81	1,031	8,02	1,055	14,25	1,079	20,52
1,008	2,07	1,032	8,27	1,056	14,57	1,080	20,78
1,009	2,32	1,033	8,53	1,057	14,77	1,081	21,04
1,010	2,58	1,034	8,79	1,058	15,03	1,082	21,31
1,011	2,84	1,035	9,05	1,059	15,29	1,083	21,57
1,012	3,10	1,036	9,31	1,060	15,55	1,084	21,83
1,013	3,36	1,037	9,57	1,061	15,81	1,085	22,09
1,014	3,62	1,038	9,83	1,062	16,07	1,086	22,36
1,015	3,87	1,039	10,09	1,063	16,33	1,087	22,62
1,016	4,13	1,040	10,35	1,064	16,60	1,088	22,88
1,017	4,39	1,041	10,61	1,065	16,86	1,089	23,14
1,018	4,65	1,042	10,87	1,066	17,12	1,090	23,41
1,019	4,91	1,043	11,13	1,067	17,38	1,091	23,67
1,020	5,17	1,044	11,39	1,068	17,64	1,092	23,93
1,021	5,43	1,045	11,65	1,069	17,90	1,093	24,20
1,022	5,69	1,046	11,91	1,070	18,16	1,094	24,46
1,023	5,94	1,047	12,17	1,071	18,43	1,095	24,72
1,024	6,20	1,048	12,43	1,072	18,69	1,096	24,99
1,025	6,46	1,049	12,69	1,073	18,95	1,097	25,25
1,026	6,72	1,050	12,95	1,074	19,21	1,098	25,51
1,027	6,98	1,051	13,21	1,075	19,47	1,099	25,78
1,028	7,24	1,052	13,47	1,076	19,73	1,100	26,04

Die Zwischenwerte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln.

des entgeisteten, auf das ursprüngliche Volum wieder verdünnten Weines) nach der Formel:

$$x = 1 + S - S',$$

worin S das spez. Gew. des Weines, S' das spez. Gew. des Destillates, welches auf das ursprüngliche Volum des Weines aufgefüllt ist (s. 2.), bedeutet. Ist der dem Werte x entsprechende Wert E (s. Extrakttabelle) nicht größer als 3, so dampft man 50 ccm Wein von 15° in einer genau gewogenen flachen Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt) im Wasserbade zur dickflüssigen Konsistenz ein, trocknet den Rückstand $2^1/_2$ Stunden lang im Wassertrockenschranke und wägt ihn nach dem Erkalten im Exsikkator.

Von Weinen, bei denen E größer als 3, aber kleiner als 4 ist, ist zur Extraktbestimmung weniger als 50 ccm anzuwenden, und zwar so viel, daß nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangt.

Ist E gleich 4 oder größer als 4, so gibt der Wert E direkt die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Beträgt der Zuckergehalt des Weines mehr als 0,1 g in 100 ccm, so ist die darüber hinausgehende Menge noch von der nach obigen Angaben ermittelten Extraktzahl, dem Gesamtextrakt, abzuziehen. Die hiernach verbleibende Zahl, der Extraktrest, entspricht dem Extraktgehalt des vergorenen Weines.

Der Gesamtextraktgehalt betrage im Weißwein im Minimum 1,6 g, nach Abzug der nicht flüchtigen Säure im Minimum 1,1 g, nach Abzug der Gesamtsäure 1 g in 100 ccm Wein, im Rotwein im Minimum 1,7 g, nach Abzug der nicht flüchtigen Säure 1,3 g, nach Abzug der Gesamtsäure 1,2 g in 100 ccm Wein. Gute Weißweine enthalten nach Abzug der Gesamtsäure im Mittel 1,28 g, gute Rotweine im Mittel 1,55 g Extrakt in 100 ccm Wein.

4. Zucker. In jedem Weine sind kleine Mengen von Trauben- bzw. Invertzucker enthalten, welche bei der Gärung nicht gespalten worden sind. Die Menge desselben schwankt in den gewöhnlichen, normal vergorenen Weinen zwischen 0,1 und 0,4 Proz., sie beträgt im Mittel 0,15 bis 0,2 Proz.

Weine, die weniger als 1 Proz. Zucker enthalten, werden unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet, Weine, die mehr als 1 Proz. Zucker enthalten, werden zuvor so weit mit Wasser verdünnt, daß die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Proz. Zucker enthält. Diese Verdünnung ist natürlich bei der schließlichen Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen. Für letztere Weine ergibt sich der Zuckergehalt behufs Verdünnung annähernd, wenn man vom Extraktgehalt 2,0 abzieht.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalt von mehr als 1 Proz., 100 ccm des entsprechend verdünnten Weines werden mit Alkali genau neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Farbstoff und Gerbstoff fügt man alsdann, namentlich bei Rotweinen und gerbstoffreichen Weißweinen, 5 bis 10 g reine, frisch ausgeglühte Tierkohle zu, erwärmt unter Umrühren und filtriert in das zum Abmessen benutzte 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten annähernd 100 ccm beträgt. Alsdann fügt man dieser Flüssigkeit noch drei Tropfen gesättigter Natriumcarbonatlösung zu, füllt zur Marke auf und filtriert nötigenfalls nach dem Absetzen. Die so gewonnene Flüssigkeit dient zur Zuckerbestimmung. (Bei den gewöhnlichen Weißweinen ist die Behandlung mit Tierkohle meist überflüssig, jedenfalls genügt ein viel geringeres Quantum davon zur Entfärbung.)

An Stelle von Tierkohle kann auch Bleiessig zur Entfärbung usw. benutzt werden. In diesem Falle sind 160 ccm Wein, wie oben angegeben, zunächst von Alkohol zu befreien und dann mit Wasser von 15° wieder auf 160 ccm aufzufüllen. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. 88 ccm dieses Filtrates vermischt man hierauf mit 8 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung oder bei 20° gesättigter Natriumsulfatlösung und filtriert von neuem. Die so erhaltene, zur Zuckerbestimmung dienende Flüssigkeit entspricht einer Verdünnung von 5 : 6, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

α) Zur Bestimmung des Zuckers — Invertzuckers — werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung (s. Fehlingsche Lösung unter Traubenzucker) und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, der Mischung 25 ccm des nach obigen Angaben vorbereiteten Weines zugefügt, und es wird hierauf das Ganze nach dem Wiederbeginn des Aufwallens noch genau zwei Minuten lang im Sieden erhalten. Das Sammeln des ausgeschiedenen Kupferoxyduls geschieht in einem Asbestfilterröhrchen (s. Traubenzucker), die Berechnung des schließlich gewonnenen Kupfers erfolgt auf Invertzucker auf Grund der Tabelle von E. Wein (s. Invertzucker).

β) Bestimmung des Rohrzuckers. Vermutet man neben Invertzucker auch Rohrzucker in dem zu prüfenden Weine, so neutralisiert man 50 ccm des nach obigen Angaben vorbereiteten Weines genau mit Salzsäure, fügt alsdann noch 5 ccm Salzsäure von 1 Proz. zu und erhitzt die Mischung $^1/_2$ Stunde lang in einem Kolben im siedenden Wasserbade. Hierauf neutrali-

siert man die Flüssigkeit wieder genau mit Alkali, dampft dieselbe etwas ein, macht sie mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. Von dieser Flüssigkeit werden alsdann 25 ccm von neuem zur Zuckerbestimmung, wie oben angegeben ist, verwendet, und es wird die gefundene Kupfermenge ebenfalls auf Invertzucker berechnet.

Bezeichnet man mit a die nach α gefundenen Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein vor der Inversion, mit b die nach β ermittelten Gramme Invertzucker nach der Inversion, so ergeben sich die in 100 ccm Wein enthaltenen Gramme Rohrzucker als $(b - a).0{,}95$; ($2\,C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$ oder $360 : 342 = 1{,}0 : 0{,}95$).

Bei obigen Zuckerbestimmungen ist stets anzugeben, ob die Entfärbung mit Tierkohle oder mit Bleiessig ausgeführt wurde.

5. Polarisation. Von großem Wert für die Entscheidung, ob ein Wein aus reinem Traubensaft oder unter Zusatz von Traubenzucker — Gallisieren — gewonnen wurde, ist nach C. Neubauer das Verhalten desselben gegen das polarisierte Licht.

Reine naturelle Weine zeigen im Wildschen Polaristrobometer[1]) in einem 200 mm langen Rohr meist eine schwache Linksdrehung oder doch nur eine Rechtsdrehung von 0,1 bis 0,3°. Beträgt die Drehung mehr als 0,3°, so ist der betreffende Wein als gallisiert zu beanstanden. Die stärkere Rechtsdrehung gallisierter Weine rührt von einer dextrinartigen, stark rechtsdrehenden, unvergorenen Substanz — Amylin, Gallisin — her, welche im käuflichen Traubenzucker stets in größerer oder kleinerer Menge vorhanden ist.

Zur Untersuchung der Weißweine neutralisiert man 60 ccm genau mit Alkali, dampft im Wasserbade auf ein Drittel ein, verdünnt nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum, versetzt mit 3 ccm Bleiessig, filtriert den Niederschlag ab und fügt zu 31,5 ccm des Filtrats 1,5 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung oder einer bei 20° gesättigten Natriumsulfatlösung, filtriert nochmals und polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr. Man erhält hierdurch eine Verdünnung des Weines von 10 : 11, welche zu berücksichtigen ist (im 220 mm-Rohr ist eine Umrechnung nicht erforderlich).

Bei Rotweinen werden 60 ccm Wein, nachdem sie in obiger Weise von Alkohol befreit sind, mit 6 ccm Bleiessig versetzt, die Mischung wird filtriert, und zu 33 ccm Filtrat werden 3 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung oder einer bei 20° gesättigten Natriumsulfatlösung gefügt. Die abermals filtrierte Flüssigkeit, welche einer Verdünnung von 5 : 6 entspricht, ist hierauf im 200 mm-Rohr zu polarisieren.

An Stelle des Bleiessigs können auch kleine Mengen von gereinigter Tierkohle verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumcarbonat nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines hierdurch nicht verändert. Zu diesem Zwecke neutralisiert man 50 ccm Wein mit Alkali, dampft auf 25 ccm ein, fügt 5 bis 10 g reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle zu, erwärmt unter Umrühren und filtriert. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser nach, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75 bis 100 ccm beträgt. Letzteres wird durch Eindampfen wieder auf 50 ccm gebracht und dann polarisiert. In diesem Falle ist jedoch stets anzugeben, daß mit Tierkohle entfärbt wurde.

[1]) 1° Wild = 4,6043° Soleil; 1° Soleil = 0,217189° Wild; 1° Wild, Laurent oder Mitscherlich = 2,89005° Ventzke-Soleil-Scheibler; 1° Ventzke-Soleil-Scheibler = 0,346015° Wild, Laurent oder Mitscherlich; 1° Soleil = 0,6276° Ventzke-Soleil-Scheibler; 1° Ventzke-Soleil-Scheibler = 1,5932° Soleil.

Nachweis von unreinem Stärkezucker. Hat sich bei der Zuckerbestimmung höchstens 0,1 g reduzierender Zucker in 100 ccm Wein ergeben, und drehte derselbe nach obigen Angaben nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine kein unreiner Stärkezucker zugesetzt. Wurde dagegen eine Drehung von mehr als 0,3° bis höchstens 0,6° nach rechts beobachtet, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin, sowie von unvergorenen Bestandteilen des unreinen Stärkezuckers zu berücksichtigen.

Ist Dextrin nicht vorhanden (s. S. 261), so enthält bei einer Rechtsdrehung von mehr als 0,6° der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Ist Dextrin oder mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so prüft man auf unreinen Stärkezucker in folgender Weise:

210 ccm Wein werden im Wasserbade auf ein Drittel eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit so viel Wasser verdünnt, daß die Flüssigkeit höchstens 15 Proz. Zucker enthält, dieselbe alsdann in einem Kolben mit 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und bei 20 bis 25° stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist. Die vergorene Flüssigkeit wird hierauf mit einigen Tropfen einer Kaliumacetatlösung von 20 Proz. versetzt und unter Zusatz von etwas Quarzsand zum dünnen Sirup verdampft. Zu dem Verdampfungsrückstande fügt man, unter beständigem Umrühren, allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Vol.-Proz., läßt die Mischung absetzen, filtriert, wäscht Rückstand und Filter mit wenig Alkohol nach, destilliert den Alkohol größtenteils ab und verdampft schließlich den Rest. Der Verdampfungsrückstand wird alsdann durch Wasserzusatz auf 10 ccm gebracht, die Flüssigkeit durch Zusatz von 2 bis 3 g reiner, frisch ausgeglühter, in Wasser aufgeschwemmter Tierkohle entfärbt, das entfärbte Liquidum in einen graduierten Zylinder filtriert und die Tierkohle mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der geprüfte Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die beobachtete Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig mehr oder weniger als + 0,5°, so ist die Tierkohle von neuem mit heißem Wasser auszuwaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation letzterer Flüssigkeit beobachtete Drehung ist der zuerst gefundenen zuzuzählen. Beträgt die bei der zweiten Polarisation ermittelte Drehung mehr als ein Fünftel von der ersteren, so muß die Tierkohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heißem Wasser ausgezogen und das Filtrat polarisiert werden.

Die Erkennung chaptalisierter, d. h. mit Rohrzucker versetzter Weine ist in den meisten Fällen auf optischem Wege nicht möglich, da dieselben im vollständig vergorenen Zustande optisch inaktiv sind. Das gleiche gilt von gallisierten Weinen, die mit reinem Traubenzucker oder Invertzucker vergoren sind.

Zur Kennzeichnung der „überstreckten Weine“, d. h. der bei der Gallisierung zu stark mit Wasser verdünnten Weine, sowie der Mehrzahl der Trester-, Hefen-, Rosinen- und Kunstweine und der durch Verschnitt mit letzteren „analysenfest“ gemachten überstreckten Weine hat die Kommission für Weinstatistik am 10. VII. 1897 vorgeschlagen, daß Weine, die nach ihrer Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen sollen, sofern das Gesamtextrakt (s. 3.) nicht wenigstens 1,7 g in 100 ccm Wein beträgt, einen Säurerest von mindestens 0,28 g in 100 ccm Wein enthalten müssen, wenn von der Gesamtsäure (s. 7.) die ganze Menge der freien Weinsäure

(s. 10b), die Hälfte der als Weinstein (s. 11a; 188 Tle. $C^4H^5KO^6$ = 150 Tln. $C^4H^6O^6$) vorhandenen und der an alkalische Erden gebundenen (s. 11b) Weinsäure, sowie die ganze Menge der auf Weinsäure umgerechneten flüchtigen Säure (s. 8; 120 Tle. $C^2H^4O^2$ = 150 Tln. $C^4H^6O^6$) in Abzug gebracht wird. Dieser Säurerest von 0,28 g in 100 ccm Wein dürfte im wesentlichen Äpfelsäure sein. Dieser Vorschlag hat bisher keine allgemeine Anerkennung gefunden.

6. Glycerin. Das Glycerin gehört zu den normalen, durch die alkoholische Gärung gebildeten Bestandteilen des Weines. Der Gehalt der normalen Weine an Glycerin schwankt zwischen 0,6 und 1,5 Proz. Kunstweine enthalten weniger, scheelisierte Weine beträchtlich mehr Glycerin.

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40 Proz. Kalkhydrat, daß auf je 1 g Extrakt 1,5 bis 2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz. versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Vol.-Proz. zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalt abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginn des Siedens und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10 bis 12 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz. wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dies Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Vol.-Proz. auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein Faltenfilter in einen graduierten Glaszylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heißen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen graduierten Glaszylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glaszylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Vol. absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Vol. absolutem Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heißen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Wassertrockenschrank, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden n Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten: 1,111 . n Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz. zu, läßt den sich bildenden Niederschlag absitzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Vol.-Proz. aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter a) gegebenen Vorschrift mit Quarzsand, Kalkmilch usw. weiter behandelt.

Berechnung. Wurden n Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten: $2{,}222 \cdot n$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

Der Faktor 1,111 bei a) bzw. 2,222 bei b) ergibt sich dadurch, daß nach a) nur eine Glycerinmenge, die 90 ccm, nach b) eine, die 45 ccm Wein entspricht, gefunden wird.

Die vorstehende, offizielle Glycerinbestimmungsmethode läßt an Zuverlässigkeit manches zu wünschen übrig. Exaktere Resultate liefert das Verfahren von Shukoff und Schestakoff (s. Glycerin).

Das nach obigen Annahmen (6 a und b) zur Wägung gebrachte Glycerin kann zur Kontrolle noch in Oxalsäure übergeführt werden. Zu diesem Zwecke verdünnt man dasselbe mit Wasser bis zu etwa 200 ccm, fügt 8 bis 10 g festes Natron- oder Kalihydrat zu, versetzt die kalte Lösung alsdann mit Kaliumpermanganatlösung von 5 Proz., bis die blauschwarze Farbe nicht mehr verschwindet, und erwärmt eine Stunde lang im Wasserbade. Hierauf leitet man in die Mischung SO^2 ein, bis eine völlig wasserklare Lösung erzielt ist, fügt 20 ccm Eisessig zu, erhitzt in einer Porzellanschale bis zur vollständigen Verjagung der schwefligen Säure und fällt schließlich die gebildete Oxalsäure:

$$C^3H^5(OH)^3 + 6\,O = [C^2H^2O^4 + 2\,H^2O] + CO^2 + H^2O$$

mit Chlorcalciumlösung aus der etwa 200 ccm betragenden Flüssigkeit aus. Das ausgeschiedene Calciumoxalat und Calciumsulfat ist nach dem Absetzen zu sammeln, auszuwaschen [1]) und durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke spritzt man es feucht vom Filter ab, wäscht letzteres mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure nach, löst das Calciumoxalat bei etwa 90° in verdünnter Schwefelsäure auf und titriert diese heiße Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt (s. I. anorgan. Teil, S. 896). 316,2 g $KMnO^4$, welche zu letzterer Titration verbraucht wurden, entsprechen 630 g $[C^2H^2O^4 + 2\,H^2O]$ oder 460 g $C^3H^5(OH)^3$.

Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewtln. Weingeist zu 7 Gewtln. Glycerin und 100 Gewtln. Weingeist zu 14 Gewtln. Glycerin.

Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Vol.-Proz.) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurteilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen. Nach den Vorschlägen der Weinstatistikkommission vom 12. V. 1894 ist bei einem 0,5 g in 100 ccm

---

[1]) Der Niederschlag kann auch auf einem Asbestfilter gesammelt werden: letzteres kann dann nach dem Auswaschen direkt mit dem Niederschlage in die verdünnte Schwefelsäure gebracht werden. Das Auswaschen ist so lange fortzusetzen, bis sich das Filtrat gegen Kaliumpermanganat indifferent erweist.

Wein übersteigenden Glyceringehalt eine Beanstandung wegen Glycerinzusatzes angezeigt: 1. wenn bei einem Verhältnis von Glycerin zu Alkohol unter 14 : 100 der Extraktrest (s. S. 249) nach Abzug der nicht flüchtigen Säure (s. unten) zu mehr als zwei Dritteln aus Glycerin besteht; 2. wenn bei einem Verhältnis von Glycerin zu Alkohol über 14 : 100 das Gesamtextrakt (s. S. 250) nicht mindestens 1,8 g in 100 ccm Wein, oder der nach Abzug des Glycerins vom Extrakt verbleibende Rest nicht 1 g in 100 ccm Wein beträgt.

Bei Beurteilung von Süßweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maßgebend.

7. Säuregehalt (Gesamtsäure). Die saure Reaktion des Weines wird im wesentlichen bedingt durch den Gehalt an saurem Kaliumtartrat, sowie an freier Milchsäure und freier Äpfelsäure. Freie Weinsäure ist in dem normalen Wein entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dagegen enthält der Wein kleine Mengen von freier Bernsteinsäure — im Mittel 0,06 bis 0,08 Proz. —, freier Essigsäure — 0,02 bis 0,18 Proz., im Mittel 0,06 Proz. — und freie Milch- und Äpfelsäure.

Der Säuregehalt des Weines wird gewöhnlich als Weinsäure ausgedrückt. Derselbe schwankt zwischen 0,2 und 0,8 Proz. und beträgt im Mittel 0,5 bis 0,6 Proz.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Weißwein bringt man 25 ccm desselben in eine Porzellanschale, fügt 1 ccm alkoholischer Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und läßt alsdann unter Umrühren so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, daß die Färbung der Flüssigkeit aus Blaßgelblich in Rosa eben übergeht. Sollte diese direkte Titration, auch nach Verdünnung mit Wasser, sich nicht als ausführbar erweisen (bei stark gerbstoffreichen Weinen), so verfahre man wie bei dem Rotwein.

Nach der offiziellen Vorschrift sollen 25 ccm Wein, nachdem sie bis annähernd zum Sieden erhitzt sind, noch heiß mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge, überhaupt nur unter Anwendung von Lackmuspapier (s. unten), titriert werden.

Behufs Bestimmung des Säuregehaltes im Rotwein läßt man zu 25 ccm desselben unter Umrühren direkt so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, daß durch empfindliches blaues Lackmuspapier beim Daraufbringen eines kleinen Tropfens keine saure Reaktion mehr angezeigt wird. Die vollständige Neutralisation macht sich meist auch durch ein vollständiges Verschwinden der Rotfärbung des Weines und einen scharfen Übergang derselben in ein schmutziges Grün bemerkbar. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht 0,0075 g Weinsäure.

8. Essigsäure (flüchtige Säuren). Zur Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure und etwas Milchsäure) im Wein erhitzt man 50 ccm in einem Kolben bis zum Kochen und leitet dann Wasserdämpfe, die in einem zweiten Kolben entwickelt werden, so lange hindurch, bis 200 ccm überdestilliert sind. Der Wein selbst ist hierbei auf etwa 25 ccm einzuengen und ist durch zweckmäßiges Erhitzen desselben Sorge zu tragen, daß sich dieses Volum durch die eingeleiteten Wasserdämpfe nicht wesentlich ändert. Das Destillat ist alsdann mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zu titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,006 g Essigsäure.

Die nicht flüchtige Säure ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtsäure und flüchtiger Säure, wobei jedoch die Essigsäure auf Weinsäure ($2\,C^2H^4O^2 = C^4H^6O^6$) umzurechnen ist.

Ein Weißwein, welcher 0,08 Proz., sowie ein Rotwein, welcher 0,12 Proz. Essigsäure enthält, ist als „zum Stich geneigt“ zu bezeichnen. Als verdorben

(stichig) ist ein Weißwein mit einem Gehalt von 0,12 Proz., ein Rotwein mit einem Gehalt von 0,16 Proz. Essigsäure zu betrachten. Die italienischen Weine enthalten häufig eine relativ beträchtliche Menge von Essigsäure, ohne jedoch infolgedessen den Eindruck des Verdorbenseins zu machen.

9. Die Asche und die Mineralbestandteile. Die Bestimmung des Aschengehaltes ist ebenso wie die Ermittelung des Gehaltes an Phosphorsäure und Schwefelsäure für die Beurteilung des Weines von großer Wichtigkeit.

Der Aschengehalt des Weines schwankt zwischen 0,13 und 0,3 Proz., im Mittel beträgt derselbe 0,2 Proz. Kunstweine enthalten weniger, gegipste Weine mehr Asche. Im allgemeinen beträgt der Aschengehalt natürlicher Weine ein Zehntel vom Extraktgehalt. Weißweine, welche weniger als 0,13 Proz., Rotweine, welche weniger als 0,16 Proz. Asche enthalten, sind zu beanstanden. Tresterweine haben meist einen sehr hohen Aschengehalt (s. S. 245).

Zur Bestimmung des Aschengehaltes verdampfe man bei gewöhnlichen Weinen 50 ccm, bei Weinen mit mehr als 4 Proz. Extrakt 25 ccm in einer flachen Platinschale und äschere alsdann den Rückstand bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rotglut) und bei Zutritt der Luft ein. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis die Asche weiß geworden ist. Das Weißbrennen der Asche kann zuletzt dadurch beschleunigt werden, daß man etwas Ammoniumnitrat einträgt und dann vorsichtig erhitzt. Zur Aschenbestimmung kann auch das nach 3. erhaltene Weinextrakt Verwendung finden. Scheidet sich bei der Aschenbestimmung eine beträchtliche Menge einer schwer verbrennlichen Kohle ab (z. B. bei zuckerreichen Weinen), so ist letztere mit Wasser auszulaugen und zunächst für sich zu verbrennen. Hierauf ist der wässerige Auszug der Kohle in der nämlichen Schale zu verdampfen, der Gesamtrückstand mit Ammoniumcarbonatlösung zu durchfeuchten und nach dem Verdunsten alsdann noch schwach zu glühen.

Die vorstehenden Bestimmungen 1. bis 9. sind nach den offiziellen Untersuchungsvorschriften, einschließlich der Bestimmung der Schwefelsäure (s. 13.) und der Prüfung auf fremde Farbstoffe bei Rotweinen, bei jeder Weinprüfung auszuführen. Die nachstehenden Bestimmungen 10. bis 20. kommen nur unter besonderen Verhältnissen in Betracht.

---

10. Weinsäure. Die Menge der freien Weinsäure beträgt in den Naturweinen höchstens ein Sechstel der nicht flüchtigen Säure; häufig enthalten dieselben überhaupt keine freie Weinsäure oder doch nur sehr geringe Mengen davon.

a) Gesamtweinsäure. 100 ccm Wein werden in einem Becherglase mit 2 ccm Eisessig, 0,5 ccm Kaliumacetatlösung von 20 Proz. und 15 g gepulvertem reinen Chlorkalium versetzt, letzteres durch Umrühren möglichst gelöst und alsdann der Mischung 15 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. zugefügt. Nachdem durch starkes, etwa eine Minute währendes Reiben der Wandungen des Becherglases mit einem Glasstabe die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet ist, läßt man die Mischung mindestens 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtriert dann den kristallinischen Niederschlag mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch einen Goochschen Porzellan- oder Platintiegel (s. Traubenzucker) oder durch eine mit Filtrierpapier bedeckte Porzellansiebplatte (s. I. anorgan. Teil, S. 36). Zum Auswaschen des Niederschlages dient eine Lösung von 15 g Chlorkalium in 100 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. Mit letzterer wird das Becherglas dreimal, und zwar je mit nur wenigen Cubikcentimetern nachgespült, wobei man

jedesmal gut abtropfen läßt. Sodann werden Niederschlag und Filter durch dreimaliges Abspülen und Aufgießen der gleichen Waschflüssigkeit ausgewaschen, jedoch so, daß von letzterer im ganzen nicht mehr als 20 ccm verbraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird hierauf mit siedendem Wasser in das Becherglas gespült und die erhaltene, bis zum Sieden erhitzte Lösung heiß mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge, unter Verwendung empfindlichen, blauvioletten Lackmuspapiers, titriert, bis ein herausgenommener Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Den hierbei verbrauchten Cubikcentimetern $^1/_4$-Normal-Kalilauge sind noch 0,6 ccm als Korrektur für den noch in Lösung gebliebenen Weinstein zuzuzählen. 1 ccm $^1/_4$-Normal-Kalilauge (0,014025 g . KOH) = 0,0375 g . $C^4H^6O^6$, da unter obigen Bedingungen 1 Mol. KOH (56,1 g) 1 Mol. $C^4H^5KO^6$ = 1 Mol. $C^4H^6O^6$ (150 g) sättigt.

b) Freie Weinsäure. 50 ccm gewöhnlichen oder 25 ccm zuckerhaltigen Weines werden, wie unter 9. angegeben, in einer Platinschale verascht, die Asche wird alsdann vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$-Normal-Salzsäure versetzt, die Lösung in einen Erlenmeyerschen Kolben gegossen, die Schale mit etwa 20 ccm Wasser nachgespült und das Ganze mit aufgelegtem Uhrglase zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der Kohlensäure ist hierauf der Salzsäureüberschuß unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier (s. oben) zurückzutitrieren.

Bei dem Veraschen werden die in dem Weine enthaltenen Bitartrate des Kaliums und Calciums in Carbonate verwandelt, und zwar liefern 2 Mol. Bitartrate 1 Mol. Carbonat. Da nun 2 Mol. HCl 1 Mol. Carbonat sättigen, so entspricht 1 Mol. HCl (36,5 g) 1 Mol. Bitartrat oder 1 Mol. Weinsäure: $C^4H^6O^6$ (150 g). Jedes Cubikcentimeter $^1/_4$-Normal-Salzsäure (0,009125 g HCl), welches bei obiger Restbestimmungsmethode zur Sättigung gebraucht wurde, entspricht somit 0,0375 g $C^4H^6O^6$. Die auf diese Weise in 50, bzw. 25 ccm Wein gefundene Weinsäure ist auf 100 ccm Wein umzurechnen und hierauf von der nach 10 a) gefundenen Gesamtweinsäure abzuziehen. Die Differenz ist dann gleich der Menge der freien Weinsäure. Da in dem normalen Weine meist gar keine freie Weinsäure enthalten ist, so wird sich dieser Differenzwert häufig als 0 oder sogar als negativ ergeben.

11. a) Weinstein. Die aus 50, bzw. 25 ccm Wein erhaltene Asche (s. oben) wird mit heißem Wasser (25 ccm) ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter (3 cm Durchmesser) in einen Erlenmeyerschen Kolben filtriert und der Rückstand und das Filter sorgfältig nachgewaschen (achtmal mit je 4 ccm siedendem Wasser). Dieser Auszug ist hierauf mit 20 ccm $^1/_4$-Normal-Salzsäure zu versetzen, die Mischung mit aufgelegtem Uhrglase zum Sieden zu erhitzen und der Salzsäureüberschuß nach der Entfernung der Kohlensäure mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge, Lackmuspapier als Indikator (s. oben), zurückzutitrieren.

Diese Titration des K^2CO^3, welches aus dem Weinstein beim Veraschen gebildet ist, kann auch direkt mit $^1/_4$-Normal-Salzsäure unter Anwendung des Dimethylamidoazobenzols als Indikators (s. I. anorgan. Teil, S. 640) geschehen. Die auf die eine oder andere Weise ermittelte Salzsäuremenge würde ohne weiteres auf Weinstein berechnet werden können, wenn das K^2CO^3 des Aschenauszuges nur von dem Weinsteingehalt des Weines herrührte und nicht zum Teil auch von den Kaliumsalzen anderer organischer Säuren (Äpfelsäure). Die für 100 ccm Wein verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_4$-Normal-Salzsäure (W) sind nur dann direkt auf Weinstein (1 ccm = 0,047 g $C^4H^5KO^6$) zu berechnen, wenn deren Anzahl gleich oder kleiner ist als die der Cubikcentimeter $^1/_4$-Normal-Kalilauge, die für die Bestimmung der Ge-

samtweinsäure erforderlich waren (G), $G-W$ also $= 0$ oder kleiner als 0 ist. Ist $G-W = 0$, so rührt das titrierte K^2CO^3 lediglich von a priori vorhandenem $C^4H^5KO^6$ her.

Ist $G-W$ negativ, d. h. kleiner als 0, so muß der untersuchte Wein außer Weinstein noch andere organische Kaliumsalze enthalten. Der Weinsteingehalt ist alsdann aus der Gesamtweinsäure (10 a) zu berechnen: 150 Tle. $C^4H^6O^6$ = 188,1 Tle. $C^4H^5KO^6$; freie Weinsäure kann in diesem Falle nicht vorhanden sein.

Ist $G-W$ größer als 0, so muß ein Teil der Gesamtweinsäure (10 a) als freie Weinsäure oder als Calciumtartrat in dem Wein enthalten sein. Der Gehalt an Weinstein ist dann aus den zur Sättigung des Kaliumcarbonats (11 a) verbrauchten Cubikcentimetern $^1/_4$-Normal-Salzsäure zu berechnen.

b) Weinsäure, an alkalische Erden gebunden. Ist $G-W = 0$ oder kleiner als 0 (s. oben), so kann Weinsäure, die an alkalische Erden gebunden ist, überhaupt nicht vorhanden sein. Ist $G-W$ größer als 0, so ergibt sich diese Art von Weinsäure, indem man von der Gesamtweinsäure (10 a) die freie Weinsäure (10 b) und die in dem Weinstein (11 a) enthaltene Weinsäure (188,1 Tle. $C^4H^5KO^6$ = 150 Tle. $C^4H^6O^6$) abzieht.

12. Der Phosphorsäuregehalt des Weines: P^2O^5, welcher gewöhnlich mehr als ein Zehntel der Asche ausmacht — aus der salpetersauren Lösung der Asche von 50 ccm Wein mittels Ammoniummolybdat zu bestimmen, s. I. anorgan. Teil, S. 368 — schwankt zwischen 0,021 und 0,045 Proz.; er beträgt im Mittel 0,030 Proz. Die Tresterweine enthalten häufig sehr wenig Phosphorsäure.

Nach dem offiziellen Verfahren soll die zur Phosphorsäurebestimmung benutzte Weinasche unter Zusatz von 0,5 bis 1 g eines Gemisches aus 1 Tl. Salpeter und 3 Tln. Soda hergestellt werden.

13. Der Schwefelsäuregehalt des reinen Weines: SO^3 — aus 100 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Weines zu bestimmen, s. I. anorgan. Teil, S. 161 — schwankt zwischen 0,02 und 0,05 Proz. Gegipste und alaunhaltige Weine enthalten infolge eines Gehaltes an Kaliumsulfat beträchtlich mehr Schwefelsäure. Weine, welche mehr als 0,092 Proz. SO^3 = 0,2 Proz. K^2SO^4 enthalten, sind als gegipst zu betrachten.

14. Der Chlorgehalt des Weines wird gewöhnlich in der Weise ermittelt, daß man 100 ccm mit etwas reinem Natriumcarbonat eindampft, den Rückstand schwach glüht und alsdann mit Wasser extrahiert. In dieser Lösung ist das Chlor, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, gewichtsanalytisch (s. I. anorg. Teil, S. 159) oder maßanalytisch nach Volhard (s. I. anorgan. Teil, S. 1101) zu bestimmen. Weine, die mehr als 0,05 Proz. Chlornatrium enthalten, sind zu beanstanden.

Über die Prüfung des Weines auf Fluor, auf Alaun, auf Blei und auf Kupfer s. I. anorgan. Teil, S. 296, 940, 731 u. 985, über den Nachweis von Zuckercouleur, Salicylsäure, Saccharin, Fuchsin und anderen fremden Farbstoffen, sowie über die quantitative Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs im Rotwein s. dort.

15. Eine Schätzung des Gerbstoffgehaltes wird nach den offiziellen Bestimmungen in folgender Weise bewirkt: In 100 ccm Wein, der durch Erwärmen von Kohlensäure befreit ist, werden die freien Säuren mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis auf 0,5 g neutralisiert. Nach Zusatz von 1 ccm Natriumacetatlösung von 40 Proz. läßt man Eisenchloridlösung von 10 Proz. tropfenweise so lange zufließen, bis kein blauschwarzer Niederschlag mehr entsteht.

Ein Tropfen Eisenchloridlösung soll zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff genügen.

Tresterweine haben meist einen sehr hohen Gerbstoffgehalt (s. S. 245).

16. Schweflige Säure. 100 ccm Wein werden im Kohlensäurestrome nach Zusatz von etwas Phosphorsäure destilliert. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung vorgelegt (das Kühlrohr tauche direkt in die Jodlösung ein). Nachdem das erste Drittel abdestilliert ist, wird das Destillat, welches noch einen Überschuß an freiem Jod enthalten muß, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt, mit Baryumchlorid versetzt und aus der Menge des gebildeten Baryumsulfats der Gehalt an SO^2 berechnet.

Die Bestimmung der Gesamt-schwefligen Säure (*G*) kann nach Ripper auch in folgender Weise ausgeführt werden: 50 ccm Wein werden mit einer Pipette zu 25 ccm Normal-Kalilauge, die sich in einem Erlenmeyerschen Kolben befinden, zugesetzt, die Mischung 15 Minuten lang stehen gelassen, dann mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) übersättigt und nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung ziemlich rasch titriert, bis nach vier- bis fünfmaligem Umschwenken die Blaufärbung der gebildeten Jodstärke noch kurze Zeit bestehen bleibt. 1 ccm $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung entspricht dann 0,00064 g SO^2.

Zur Ermittelung der freien schwefligen Säure (*F*) bringt man 50 ccm Wein mit einer Pipette in einen Erlenmeyerschen Kolben, in den man zuvor 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid eingeleitet hat, fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zu und titriert mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung in obiger Weise.

Die an Aldehyd gebundene schweflige Säure — aldehydschweflige Säure — ergibt sich dann als *G*—*F*.

Weine, die im Liter mehr als 0,08 g SO^2 enthalten, sind nach dem Beschlusse der bayerischen Vertreter der angew. Chemie (1890) als stark geschwefelte zu bezeichnen.

17. Salpetersäure. I. Weißwein. a) 10 ccm Wein werden, durch Eindampfen bis zur Hälfte, von Alkohol befreit, mit reiner Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrats läßt man alsdann in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm reinster konzentrierter Schwefelsäure übergossen (besser gelöst) sind, derartig einfließen, daß sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander bzw. übereinander lagern. Die Gegenwart der Salpetersäure macht sich durch das Auftreten einer blauen Zone bemerkbar.

b) Will man noch kleinere Mengen (Spuren) von Salpetersäure nachweisen, als es bereits nach obigen Angaben möglich ist, so verdampft man 100 ccm Wein bis zum dünnen Sirup, fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht, und filtriert alsdann durch ein sorgfältig ausgewaschenes Filter. Nach dem Verdampfen des Alkohols versetzt man den Rückstand mit Wasser und reiner Tierkohle, dampft das Gemisch auf etwa 10 ccm ein, filtriert und prüft, wie oben angegeben.

II. Rotwein. 100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert nach dem Absetzen. Zum Filtrat fügt man alsdann 4 ccm einer konzentrierten Magnesiumsulfatlösung und etwas reine Tierkohle, filtriert nach einiger Zeit und prüft hierauf das Filtrat, wie oben unter a) oder b) angegeben ist.

Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Diphenylaminprobe (s. I. anorgan. Teil, S. 325) sind zur Verhütung von Täuschungen vorher

alle angewendeten Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, in gleicher Weise auf Salpetersäure zu prüfen.

Der Nachweis der Salpetersäure im Wein hat, abgesehen von dem diffizilen, leicht zu Irrtümern Veranlassung gebenden Verfahren, für die Kennzeichnung der Naturweine, welche salpetersäurefrei sind, nur einen sehr beschränkten Wert, da hierdurch nur eine Verlängerung des Weines durch Wasserzusatz nach vollendeter Gärung und das Vorliegen von Kunstwein konstatiert werden kann. Ein durch Wasserzusatz vor der Gärung (beim Gallisieren) herbeigeführter Salpetersäuregehalt verschwindet durch die Gärung, auch kann ein geringer, durch Verlängerung nach der Gärung bedingter Salpetersäuregehalt allmählich bei der Aufbewahrung verloren gehen.

18. Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein. Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reaktionen sich stützenden Methoden, Obstwein von Traubenwein zu unterscheiden, trüglich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinsäure oder aus der Anwesenheit geringer Mengen derselben mit Gewißheit geschlossen werden, daß ein Wein kein Traubenwein sei.

Apfelwein enthält: Alkohol 4,3 bis 5,9 Gew.-Proz.; Extrakt 1,9 bis 3 Proz.; Asche 0,23 bis 0,34; freie Säure 0,41 bis 0,75 Proz. (Äpfelsäure). Der Gehalt an flüchtiger Säure ist viel höher als im Traubenwein; auch der Gehalt an gelöstem Kohlensäureanhydrid ist ein sehr hoher (meist 1 Liter CO^2 in 1 Liter Apfelwein).

19. Gummi (arabisches), Dextrin. Beim Vermischen von 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz. scheiden sich bei normalem Wein nach kurzer Zeit Flocken aus, die sich bald absetzen und ziemlich lockere Beschaffenheit zeigen. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der allmählich entstehende Niederschlag haftet zum Teil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein (100 ccm) zur Sirupdicke einzudampfen und den Rückstand mit so viel Alkohol von 90 Vol.-Proz. zu versetzen, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach zwei Stunden ist die Lösung abzufiltrieren und das Ungelöste dann in 30 ccm Wasser zu lösen. Diese Lösung ist hierauf mit 1 ccm Salzsäure (von 1,12 spez. Gew.) zu versetzen, drei Stunden lang in einem mit Steigrohr versehenen Kolben oder in einer fest verschlossenen Flasche im Wasserbade zu erhitzen und darin schließlich, nach der Neutralisation mit Natronlauge, der Reduktionswert mittels Fehlingscher Kupferlösung, unter Berechnung auf Traubenzucker (s. dort), zu bestimmen. Bei normalen Weinen tritt unter diesen Bedingungen keine irgendwie erhebliche Reduktion ein, wogegen bei Gegenwart von Gummi und auch von Dextrin starke Reduktion stattfindet.

Mannit ist in einigen Fällen, besonders bei Verschnitt mit Feigenwein, beobachtet worden. Es treten alsdann nadelförmige Kristalle im Weinextrakt und im Weinglycerin auf, die eventuell als Mannit zu kennzeichnen sind.

20. Baryum und Strontium sind nach der offiziellen Anweisung in dem salzsauren, zur Trockne verdampften Auszuge der von 100 ccm Wein gelieferten Asche spektroskopisch nachzuweisen. Kupfer soll in $^1/_2$ bis 1 Liter Wein elektrolytisch abgeschieden und bestimmt werden.

Bei der Darstellung von Kunstwein sowie auch als Zusatz zu Most oder Wein werden erfahrungsmäßig neben Wasser zuweilen folgende Substanzen verwendet: Weingeist (direkt oder in Form gespriteter Weine), Rohrzucker,

Stärkezucker und zuckerreiche Stoffe (Honig), Glycerin, Weinstein, Weinsteinsäure, andere Pflanzensäuren und solche enthaltende Stoffe, Salicylsäure, Mineralstoffe, arabisches Gummi, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Catechu), fremde Farbstoffe, Ätherarten und Aromata.

Die Bestimmung beziehungsweise der Nachweis der meisten dieser Substanzen ist oben bereits angegeben worden, mit Ausnahme der Aromata und Ätherarten, für welche Methoden vorläufig noch nicht empfohlen werden können. Das gleiche gilt für die Trennung und Bestimmung der Zitronensäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure.

Die im vorstehenden angegebenen Prüfungen bieten nur im allgemeinen Anhaltspunkte für die Beurteilung der Weine; für die Beurteilung einzelner Weinsorten von bestimmter Herkunft und Lage sowie von bestimmtem Jahrgang können nur die zum Vergleich herangezogenen Analysenresultate der entsprechenden Weinsorte maßgebend sein.

Von hoher Bedeutung für die gesamte Weinkontrolle ist die gesetzlich festgelegte Überwachung der Herstellung, der Aufbewahrung und des Verkaufes des Weines durch staatlich angestellte Beamte und Sachverständige. Eine möglichst scharfe Betriebs- und Kellerkontrolle dürfte, unter Berücksichtigung der Schwankungen in der Zusammensetzung, welche durch die Lage und den Charakter des Jahrganges bedingt werden, in vielen Fällen eine sichrere Gewähr für den Wert des in den Handel gebrachten Weines liefern als die davon ausgeführten Analysen.

B. Süd- und Süßweine[1]).

Die Süd- und Süßweine, welche sich meist von unseren gewöhnlichen Weiß- und Rotweinen durch einen höheren Alkoholgehalt und zum Teil auch höheren Extrakt- bzw. Zuckergehalt unterscheiden, zerfallen nach ihrem Gehalt an Zucker in drei Klassen: 1. trockene oder fast trockene (zuckerarme) Südweine: Sherry, Madeira, Marsala; 2. halbsüße Weine: die Portweine und die süßeren Marken der unter 1. genannten drei Sorten; 3. die eigentlichen Süßweine: Kapweine, Malaga, griechische, kleinasiatische und österreichisch-ungarische Süßweine.

Die zuckerreicheren, eigentlichen Süßweine sind weiter zu differenzieren: 1. in konzentrierte, d. h. entweder durch Eintrocknen der Trauben vor der Kelterung oder durch Ausziehen von Trockenbeeren mit Wein, Most (ungarisches Verfahren) oder durch Verwendung von eingekochtem Most (die braunen Malagaweine) hergestellte; dieselben verdanken sämtlich nicht nur ihren Zuckergehalt sondern auch einen erheblichen Teil ihres Alkohols dem Traubensafte; auch die übrigen Bestandteile der Trauben sind in diesen Weinen in größerer Menge vorhanden, mit Ausnahme der weinsauren Salze, deren Löslichkeit durch den hohen Alkoholgehalt vermindert wird; 2. in durch Alkoholzusatz frühzeitig in der Gärung unterbrochene, bei denen daher wohl der Zucker, aber nur ein Teil des Alkohols aus Traubensaft stammt; 3. in durch Zuckerzusatz zu ursprünglich nicht süßem Wein hergestellte; 4. in vollständige Kunstprodukte.

Während die Kunstprodukte (4.) überhaupt nur wenig Traubenbestandteile enthalten, finden sich bei den Gruppen 2. und 3. die Traubenextraktivstoffe nur etwa in demselben Maße wie bei nicht süßen Weinen.

Spanische Weine. Die alkoholreichen spanischen Weine, wie Sherry, Malaga, Alicante usw., sind sämtlich Kunstprodukte. Die in Portugal

[1]) Nach E. List, Vortrag auf der fünften Versammlung bayerischer Chemiker und W. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1897.

produzierten Likörweine, Madeira usw., werden auch in Spanien imitiert. Diese Weine werden lange lagern gelassen, wobei sie erst ihre Vorzüge entwickeln. Der Xeres (Sherry), welcher in der Provinz Cadix erzeugt wird, ist meist ein starker, wenig süßer Wein von bernsteingelber Farbe und charakteristischem Aroma. Je nach der Größe des Alkoholzusatzes oder des Zusatzes von Most, der durch Stehenlassen an der Sonne eingeengt ist, oder von Ausbruchwein, der mit Hilfe von getrockneten Pedroximenez- oder Perunotrauben bereitet wird, entstehen verschiedene Qualitäten: Sherry pale, Sherry sec, Sherry doré und Sherry brun. Die echten Sherryweine zeichnen sich meist durch Gleichartigkeit in der Zusammensetzung, bedingt durch entsprechende Zusätze von lang gelagertem Verschnittmaterial, aus; dieselben sind daher als Medizinalweine besonders geeignet. Da die zur Herstellung des Sherry verwendeten Trauben stark gegipst werden, so ist der Schwefelsäuregehalt meist ein sehr hoher.

Der verschiedene Charakter der Malagaweine rührt von dem Zusatze besonders präparierter Flüssigkeiten, des *Vino maestro* und des *Vino tierno*, her. Letzterer wird aus Trockenbeeren der Piedrotraube durch Zerdrücken, Verarbeiten der teigartigen Masse mit ein Drittel Wasser und darauf folgendes Auspressen hergestellt. Der *Vino maestro* wird durch Zusatz von 15 Proz. Alkohol zu dem kaum in Gärung gekommenen Most gewonnen. Der dunkelbraune Malaga wird durch Zusatz von *Arope* und *Color* zu dem ursprünglichen, trockenen oder süßen Malaga erzeugt. Die *Arope* wird durch Eindampfen von Malagamost über freiem Feuer auf ein Drittel, die *Color* durch Einkochen auf zwei Fünftel des ursprünglichen Volums und darauf folgende Verdünnung mit Most hergestellt. Zu uns kommen meist die dunkeln, mit *Color* versetzten Malagaweine.

Die Provinz Alicante produziert Wein von verschiedener Qualität, von 12 bis 20 Vol.-Proz. Alkoholgehalt. Der Umfang der dortigen Weinproduktion ist jedoch viel weniger beträchtlich als diejenige der Provinz Barcelona. Der berühmteste davon ist der Fondillon, der im Handel als Alicante, in Deutschland auch als Malaga verkauft wird. Derselbe behält längere Zeit eine dunkelrote Farbe, nach und nach setzt sich der Farbstoff ab, so daß der Wein purpurrot erscheint.

Portwein wird besonders zu beiden Seiten des Duero in Portugal produziert. Die zerquetschten Trauben werden mit den Kämmen der Gärung überlassen. Die zum Export bestimmten Weine werden stark mit Alkohol versetzt (alkoholisiert), sie sind daher die alkoholreichsten Weine des Handels. Zur Erhöhung des Extraktgehaltes wird dem Portwein bisweilen etwas eingekochter, vielfach mit Holunderbeeren gefärbter Most zugesetzt. Vor dem dritten Jahre wird der echte Portwein nicht exportiert. Auf der Flasche setzt derselbe viel Farbstoff ab, wird dadurch heller gefärbt, aber auch milder im Geschmack.

Madeira wird auf den Kanarischen Inseln in zwei Hauptsorten: dem Malvasia und einem Rotwein, Tinto, erzeugt. Die Exportweine erhalten einen wiederholten Alkoholzusatz; ihren Wert und ihr Aroma gewinnen dieselben erst durch das Lagern. Ältere, feinere Sorten enthalten häufig mehr als 20 Vol.-Proz. Alkohol. Der Madeirawein wird gegenwärtig, infolge der Vernichtung der früher benutzten edlen Malvasiareben, vielfach in geringwertiger Qualität exportiert, häufig wird er auch in Spanien und an anderen Orten imitiert.

Griechische Weine kommen hauptsächlich in zwei Sorten, als Trockenweine und als Süßweine, im Handel vor. Die Trockenweine werden durch eine sehr rasch verlaufende Gärung in halb unterirdischen Kellern gewonnen;

sie zeichnen sich durch relativ hohen Alkoholgehalt, geringen Glyceringehalt und großen Gehalt an flüchtigen Säuren aus. Die süßen griechischen Weine werden dadurch hergestellt, daß man dem vergorenen Weine eingekochten Traubensaft zusetzt. Die herben griechischen Weine werden, ähnlich wie die italienischen, durch Vergären der ganzen Traube mit den Kämmen gewonnen. Da bei der hohen Temperatur, die zur Zeit der Weinlese in Griechenland herrscht, der Wein durch Essigstich leicht dem Verderben ausgesetzt ist, so wird derselbe stark gegipst und geharzt, sowie häufig auch mit Alkohol versetzt.

Als Tokayer, bezüglich als Tokayer Ausbruch, darf streng genommen nur solcher Süßwein bezeichnet werden, welcher lediglich aus Trauben des Hegyaljagebirges in der Umgegend der Stadt Tokay gewonnen wird. Meist werden jedoch mit diesem Namen alle konzentrierten süßen Ungarweine belegt, welche mit Hilfe von Trockenbeeren nach dem im Hegyalja üblichen Verfahren hergestellt sind. Der echte Tokayer und die echten ungarischen Süßweine sind Gärungsprodukte, in denen der Alkohol ausschießlich durch die Gärung konzentrierter Moste entsteht. Zu ihrer Herstellung werden die Trockenbeeren von den gewöhnlichen Weinbeeren gesondert, die letzteren gekeltert und der Most alsdann, je nach der gewünschten Konzentration, mit den Trockenbeeren in größerer oder geringerer Menge versetzt. Auf diese Weise läßt sich ein Wein mit sehr hohem Extraktgehalt (20 bis 26 Proz.), jedoch nur von einem Alkoholgehalt von 12 bis höchstens 15 Vol.-Proz. gewinnen.

Als Medizinalwein kann nur ein echter, unverfälschter Naturwein von guter Beschaffenheit, als Medizinal-Tokayer nur ein solcher süßer Ungarwein anerkannt werden, welcher lediglich aus Weinbeeren, mit Hilfe von Trockenbeeren, nach obigem Verfahren, also ohne Zucker- und Alkoholzusatz, hergestellt ist.

Die als Medizinalweine vollständig zu verwerfenden imitierten Süßweine, Fassonsüßweine, Fasson-Ungarweine werden meist durch Behandeln von Rosinen des Handels mit gewöhnlichem Wein und darauf folgendem Zusatz von Alkohol, häufig auch noch von Rohr- oder Invertzucker dargestellt.

Die echten Schaumweine (Champagner) werden in der Champagne aus besonderen Traubensorten, wie weißem und blauem Burgunder und Ruländer, Gutedel, Sylvaner usw. nach besonderen Gärungsverfahren dargestellt, indem man den vergorenen Most, nach Zusatz von Zucker und sogenannten Likören, nochmals in der geschlossenen Flasche gären läßt. Die künstlichen Schaumweine werden in Deutschland und in anderen Ländern aus gewöhnlichen Weinsorten, bisweilen unter Zusatz von Champagnerwein, entweder nach dem in der Champagne üblichen Verfahren oder durch Versetzen dieser Weine mit Likören und Imprägnieren dieser Mischung mit Kohlensäure bereitet.

Die Schaumweine enthalten etwa 10 Gew.-Proz. Alkohol, 14 bis 20 Proz. Extrakt, 12 bis 18 Proz. Zucker, 0,6 bis 0,7 Proz. Säure, 0,8 bis 0,9 Proz. Glycerin, 0,13 bis 0,16 Proz. Asche und 0,6 bis 1,2 Proz. Kohlensäure. Die „trockenen“ Schaumweine enthalten nur 7,5 bis 11,5 Proz. Extrakt und 5 bis 9 Proz. Zucker.

Prüfung. Alle trockenen südlichen Weine sind durch hohen Alkoholgehalt (meist durch Alkoholisierung), relativ geringe Mengen Phosphorsäure, Glycerin und Gesamtsäure, sowie durch hohen Gehalt an flüchtigen Säuren ausgezeichnet. Infolge des Gipsens enthalten diese Weine meist auch sehr beträchtliche Mengen von Schwefelsäure.

Mittlere Zusammensetzung einiger Weinsorten.

Weinsorte	Spez. Gew.	Alkohol Gew.-Proz.	Extrakt	Zucker	Säure (Weins.)	Asche
Mosel- und Saarweine[1]) . .	0,9964	7,99	2,24	0,201	0,79	0,224
Rheingau-Weißweine[2]) . . .	1,0000	8,00	2,50	0,195	0,70	0,255
Rheingau-Rotweine[3]) . . .	0,9966	10,08	2,63	0,392	0,62	0,289
Ahrrotweine[4])	0,9941	8,00	2,58	0,160	0,48	0,230
Rheinhessische Rotweine[5]) .	0,9961	7,70	3,01	—	0,58	0,218
Rheinhessische Weißweine[6])	—	9,91	2,52	—	0,55	0,250
Bergstraße-Weine[7])	0,9927	7,80	1,89	0,24	0,71	0,185
Pfälzer Weine[8])	0,9956	8,10	2,43	0,24	0,67	0,240
Frankenweine[9])	0,9962	7,75	2,31	0,157	0,74	0,217
Badische Weißweine	—	6,70	2,07	0,142	0,71	0,210
Badische Rotweine	—	7,67	2,53	0,186	0,67	0,280
Württembergische Weißweine	0,9995	6,80	1,97	—	0,65	0,220
Württembergische Rotweine	1,0000	6,61	2,03	—	0,63	0,240
Elsässer Weißweine	—	7,00	2,01	—	0,69	0,210
Elsässer Rotweine	—	7,80	2,50	—	0,69	0,230
Lothringer Weißweine . . .	—	7,35	1,98	—	0,76	0,180
Lothringer Rotweine . . .	—	7,00	2,13	—	0,59	0,240
Schweizer Rotweine	0,9963	8,00	2,31	0,170	0,79	0,220
Tiroler Rotweine	0,9940	9,08	2,34	—	0,62	0,222
Tiroler Weißweine	0,9927	8,84	1,87	—	0,59	0,175
Niederösterreich. Weißweine	0,9949	7,93	2,13	—	0,67	0,189
Niederösterreich. Rotweine .	0,9958	8,49	2,54	—	0,62	0,241
Tokayer (herb)	0,9943	12,0	3,26	0,63	0,68	0,250
Tokayer (Ausbruch)	1,0870	10,3	23,60	19,00	0,56	0,350
Ruster (Ausbruch)	1,0800	9,55	26,05	21,27	0,45	0,360
Menescher (Ausbruch) . . .	1,0833	9,10	23,42	18,85	0,50	0,340
Französische Weißweine . .	0,9963	8,30	3,03	—	0,66	0,300
Französische Rotweine . . .	0,9882	7,80	2,56	0,30	0,57	0,248
Marsala	1,0022	15,85	5,27	3,53	0,49	0,380
Malaga	1,0694	11,93	21,73	17,11	0,55	0,410
Sherry	0,9932	17,45	3,98	2,12	0,45	0,380
Portwein	1,0081	16,69	8,05	5,82	0,40	0,230
Madeira	1,0003	15,40	5,52	3,23	0,43	0,350
Alicante	1,0023	12,78	9,69	6,55	0,59	0,740
Italienische Rotweine . . .	0,9968	9,40	2,74	—	0,61	0,265
Griechische Weißweine . .	0,9920	13,0	3,20	—	0,65	0,250
„ Rotweine . . .	0,9960	12,0	4,00	—	0,70	0,350
„ Süßweine . . .	1,048	12,5	18,50	14,30	0,60	0,350

Vorstehende Zusammenstellung, welche meist den Analysenverzeichnissen des vortrefflichen Werkes von J. König: „Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel“ entnommen ist, mag die mittlere Zusammensetzung der gebräuchlichsten Weinsorten illustrieren.

[1]) Moselweine: Pisporter, Brauneberger, Zeltinger; Saarweine: Scharzhofberger, Wildinger. — [2]) Rheingau-Weißweine: Hattenheimer, Markobrunner, Steinberger, Rüdesheimer, Geisenheimer, Rauenthaler, Hochheimer, Scharlachsberger, Niersteiner, Johannisberger. — [3]) Rheingau-Rotweine: Oberingelheimer, Assmannshäuser, Schwabenheimer, Guntesheimer, Gaualgesheimer, Wiesbader. — [4]) Ahrweine: Walportsheimer, Clevner Rebe, Ahrweiler, Ahrbleichert, Marienthaler. — [5]) Rheinhessische Rotweine: Gundesheimer, Bodenheimer. — [6]) Rheinhessische Weißweine: Liebfrauenmilch. — [7]) Bergstraße-Weine: Postmeister Werle, Rottberger, Heckler, Riesling-Hemsberger. — [8]) Pfälzer Weine: Wachenheimer, Forster, Deidesheimer, Grimmeldinger, Ruppertsberger, Dürkheimer, Musbacher, Neustädter, Oppenheimer, Ungsteiner, Forster Traminer, Edenkobener. — [9]) Frankenweine: Riesling-Leiste, Gemischt Stein, Clevner, Riesling, Riesling-Stein, Kalmut, Leisten, Würzburger usw.

Die Süß- und Ausbruchweine enthalten die Bestandteile der Traube in reichlicherer Menge als die gewöhnlichen Weine. Der Ersatz einzelner dieser Traubenbestandteile durch andere Stoffe, z. B. Zusatz von Rohrzucker oder Invertzucker, muß als Fälschung betrachtet werden.

Bei allen südlichen Süßweinen ist bei der Prüfung unter den üblichen, im vorstehenden erörterten Bestimmungen besonderer Wert auf die Bestimmung der Phosphorsäure (aus der Asche) des Extraktes (vgl. S. 249), des Zuckers, vor und nach der Inversion (vgl. S. 251), sowie auf die Polarisation vor und nach der Inversion zu legen (vgl. S. 252). Die beiden letzten Bestimmungen bezwecken besonders den Nachweis des Rohrzuckers. Um stark gefärbte Weine, z. B. Malaga, für diese Zwecke zu entfärben, versetze man 50 ccm des zuvor genau neutralisierten, durch Eindampfen von Alkohol befreiten und alsdann auf 90 ccm wieder verdünnten Weines mit 10 ccm Bleiessig, filtriere nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter, entferne den Bleiüberschuß aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und verjage letzteren durch Einleiten von Kohlensäure. 2 Tle. dieser entfärbten Flüssigkeit entsprechen nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter dann 1 Tle. des ursprünglichen Weines.

Der Gehalt an Phosphorsäure (P^2O^5) betrage in den ungarischen Süßweinen nicht weniger als 0,05 Proz., die Menge des Extraktes nach Abzug des gefundenen, als Invertzucker berechneten Zuckers nicht weniger als 3,5 Proz. (siehe auch unten). Der Glyceringehalt ist in den Süß- und Südweinen, im Vergleich zu den gewöhnlichen Weinen, ein ziemlich geringer: Sherry 0,4 bis 0,6, Madeira 0,5 bis 0,7, Malaga 0,3 bis 0,6, Marsala 0,5 bis 0,8, Portwein 0,3 bis 0,5, griechische Weine 0,1 bis 0,6, Tokayer 0,3 bis 0,7 Proz. Über die Bestimmung des Glyceringehaltes s. S. 254.

Da der in den Süßweinen enthaltene Zucker aus einem Gemisch von Dextrose und Lävulose, in welchem letztere überwiegt, besteht, so zeigen dieselben eine starke Linksdrehung. Durch die Bestimmung des Zuckers in den Süßweinen vor und nach der Inversion wird in manchen Fällen der Zusatz von Rohrzucker kaum zu konstatieren sein, da derselbe durch das Invertin der Hefe und durch die freie Säure allmählich in Invertzucker übergeht. Aus diesem Grunde ist für die Beurteilung der Qualität der Süßweine empfohlen, den Gehalt an Zucker nicht als Invertzucker zu berechnen, sondern die Menge der vorhandenen Dextrose und Lävulose direkt zu ermitteln. 50 ccm Wein werden zu diesem Zweck genau neutralisiert, zur Entfernung des Alkohols auf die Hälfte im Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird mit etwas Wasser verdünnt, mit 5 ccm Bleiessig versetzt, das Ganze zu 50 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen filtriert. 20 ccm dieses Filtrats (= 20 ccm Wein) werden hierauf zur Abscheidung des Bleies mit 15 bis 20 ccm einer Natriumsulfatlösung von 5 Proz. und mit so viel Wasser versetzt, daß die dem Volum nach genau abzulesende Mischung etwa 1 Proz. Extrakt, bezüglich annähernd 1 Proz. Zucker enthält. Nach dem Absetzen ist diese Mischung (M) zu filtrieren und in derselben der Zuckergehalt je mit Fehlingscher Kupferlösung (A) und mit Sachssescher Quecksilberlösung (B) zu bestimmen.

(A). Man ermittelt, wieviel Cubikcentimeter der Mischung M gerade ausreichen, um 50 ccm unverdünnter Fehlingscher Kupferlösung (s. dort) unter den bei der maßanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers im Harn angegebenen Bedingungen zu reduzieren.

(B). 40 ccm frisch bereiteter Sachssescher Quecksilberlösung (s. dort) oder einer Sachsseschen Lösung, deren Komponenten: Quecksilberjodid-Jodkalium und Kalihydrat, zu je 50 ccm gelöst, getrennt aufbewahrt und

erst vor dem Gebrauch zu gleichen Volumen gemischt sind, werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und mit so viel von der in einer Bürette befindlichen Mischung M allmählich versetzt, daß aus der kochenden Lösung alles Quecksilber eben ausgeschieden ist. Bei dem ersten Versuch wird die hierzu erforderliche Menge von M nur annähernd ermittelt, indem man zunächst 5 und dann immer 1 ccm davon auf einmal zufließen läßt; bei dem zweiten Versuch fügt man etwas weniger als diese annähernd ermittelte Menge von M direkt zu und läßt der wieder zum Kochen erhitzten Mischung schließlich nur noch $^1/_{10}$ ccm auf einmal zufließen. Die Endreaktion erkennt man daran, daß ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen der durch Absetzenlassen etwas geklärten Quecksilbermischung beim Zusammenbringen mit einigen Tropfen Zinnoxydulnatriumlösung (Zinnchlorürlösung, die mit Natronlauge bis zur Klärung versetzt ist), welche sich auf einer Porzellanschale befinden, keine schwarze oder braune Färbung mehr hervorruft.

Die Berechnung der in der Flüssigkeit M enthaltenen Dextrose und Lävulose beruht auf den Soxhletschen Ermittelungen des verschiedenen Reduktionsvermögens dieser beiden Zuckerarten gegen Fehlingsche und gegen Sachssesche Lösung. Es reduziert 1 g Dextrose 210,4 ccm unverdünnter Fehlingscher, bezüglich 302,5 ccm Sachssescher Lösung; 1 g Lävulose reduziert 194,4 ccm unverdünnter Fehlingscher, bezüglich 449,5 ccm Sachssescher Lösung.

Angenommen, es seien bei obigen Bestimmungen für 50 ccm Fehlingscher Lösung a ccm, für 40 ccm Sachssescher Lösung b ccm der zuckerhaltigen Mischung M zur Reduktion verbraucht, so entsprechen 100 ccm der Mischung M: $\frac{100}{a} \cdot 50$ ccm Fehlingscher und $\frac{100}{b} \cdot 40$ ccm Sachssescher Lösung. Den Wert $\frac{100}{a} \cdot 50$ bezeichnet man mit F, den Wert $\frac{100}{b} \cdot 40$ mit S.

Sind in 100 ccm obiger zuckerhaltiger Mischung (M) x g Lävulose und y g Dextrose vorhanden, so reduzieren beide zusammen $194{,}4\,x + 210{,}4\,y$ ccm Fehlingscher, bezüglich $449{,}5\,x + 302{,}5\,y$ ccm Sachssescher Lösung. Es gelten somit die Gleichungen:

$$194{,}4\,x + 210{,}4\,y = F \text{ und}$$
$$449{,}5\,x + 302{,}5\,y = S.$$

Hieraus berechnet sich nach M. Barth x (g Lävulose in 100 ccm der Mischung M) $= 0{,}005\,882\,22 \cdot S - 0{,}008\,457\,09 \cdot F$ und y (g Dextrose in 100 ccm der Mischung M) $= 0{,}012\,566\,8 \cdot F - 0{,}005\,434\,9 \cdot S$. Hieraus ergibt sich, unter Berücksichtigung des Volums der Mischung M und der stattgehabten Verdünnung des ursprünglichen Weines weiter, wieviel Dextrose und Lävulose in demselben enthalten ist.

Enthält ein Süßwein bedeutend mehr Lävulose als Dextrose, so gewinnt es nach J. König an Wahrscheinlichkeit, daß er durch Gärung gewonnen ist; überwiegt dagegen die Dextrose bedeutend, so hat höchst wahrscheinlich keine Gärung stattgefunden, sondern es liegt wahrscheinlich ein Fassonwein vor. Bei annähernd gleichen Mengen von Dextrose und Lävulose ist vorläufig ein sicherer Schluß nicht zu ziehen.

Die *Pharm. germ. Ed. IV* läßt als „Wein" das durch Gärung aus dem Safte der Weintraube gewonnene, nicht verfälschte Getränk von guter Beschaffenheit verwenden. Die Untersuchung des Weines erfolgt gemäß den jeweils geltenden, allgemeinen, gesetzlichen Bestimmungen und den dazu ergangenen Ausführungsverordnungen (s. oben).

Die arzneilich angewendeten Südweine: Xeres, Sherry, Marsala, Gold-Malaga, die Trockenweine Ungarns, Syriens, Griechenlands, des Kaplands, gelber Portwein usw., sollten nicht weniger als 14 und nicht mehr als 20 Vol.-Proz. Alkohol sowie nicht weniger als 3,5 und nicht mehr als 8 Proz. Extrakt enthalten. Die als Menescher, Ruster, Tokayer in den arzneilichen Verkehr kommenden konzentrierten Süßweine (Ausbruchweine) Ungarns sowie ähnliche Süßweine ausländischen Ursprungs sollten nach Abzug des als Invertzucker berechneten Zuckers mindestens 3,5 Proz. Extraktrest, ferner mindestens 0,05 Proz. Phosphorsäure: P^2O^5 und 0,35 Proz. Asche enthalten. Die gewöhnlichen Süßweine ausländischen Ursprungs sollten mindestens 2,5 Proz. Extraktrest (s. oben), 0,03 Proz. Phosphorsäure: P^2O^5 und 0,25 Proz. Asche enthalten.

Ähnlich, wie man den Wein aus dem Safte der Trauben herstellt, bereitet man auch durch Gärung ein weinartiges Getränk — Obstwein — aus dem Safte der Äpfel, der Birnen, der Johannisbeeren, der Stachelbeeren usw. Diese Obstweine, welche 5 bis 12 Gew.-Proz. Alkohol, 4 bis 5 Proz. Extrakt und 2 bis 5 Proz. Zucker enthalten, sind reich an Äpfelsäure und Essigsäure (bisweilen auch an Kohlensäure), arm dagegen an weinsauren Salzen.

Maltonweine. Die sogenannten „Maltonweine" sind konzentrierte Gärungsprodukte aus Gerstenmalz weinähnlichen Charakters, deren Extrakt- und Alkoholgehalt in dem Maltonsherry und dem Maltontokayer dem echten Sherry und Tokayer nahesteht. Die Maltonweine enthalten im wesentlichen die gleichen Stoffe wie die Traubenweine, nur ist der Weinstein durch milchsaure Salze ersetzt und sind in dem Extraktreste noch Dextrine vorhanden. Der Gehalt an Phosphaten und an Stickstoff ist in den Maltonweinen ein sehr hoher.

Im Maltonsherry wurden gefunden: Alkohol 13,4 Gew.-Proz., Extrakt 12 Proz., Zucker (als Dextrose berechnet) 6 Proz., Stickstoff 0,072 Proz., P^2O^5 0,09 Proz., Asche 0,230 Proz.; im Maltontokayer: Alkohol 9,9 Gew.-Proz., Extrakt 28 Proz., Zucker (als Dextrose berechnet) 19 Proz., Stickstoff 0,087 Proz., P^2O^5 0,13 Proz., Asche 0,334 Proz.

Zur Darstellung der Maltonweine wird Gerstenmalz eingemaischt und dann bis zu einer Würze von 17 bis 20 Proz. extrahiert. Letztere wird bei 50^0 mit einer den Milchsäurebazillus enthaltenden, gesäuerten Würze so lange in Berührung gelassen, bis 0,6 bis 0,8 Proz. Milchsäure entstanden sind. Hierauf wird der Säurebildungsprozeß durch rasches Erwärmen auf 75^0 unterbrochen, alsdann werden weitere Mengen der konzentrierten Malzwürze zugefügt, und es wird die Mischung rasch auf 25^0 abgekühlt. In diese Flüssigkeit bringt man Reinkulturen, welche von Trauben aus Malaga oder aus Tokay durch Vermehrung einzelner Saccharomyceszellen in sterilisierter Würze erhalten sind. Ist ein Teil der in der Würze enthaltenen Maltose vergoren, so wird von neuem Malzwürze, ev. auch etwas Rohrzucker zugesetzt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis der gewünschte Alkohol- und Extraktgehalt erzielt ist. Die so gewonnenen Produkte werden schließlich noch mehrere Monate lang bei Lufttemperatur gelagert, ehe sie zum Versand gelangen.

Bier.

Als Bier bezeichnet man ein alkoholhaltiges, noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindliches Getränk, welches durch weinige Gärung ohne Destillation aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser bereitet wird.

Die Hauptoperationen bei der Darstellung des Bieres sind folgende: 1. Das Malzen, d. h. die Bildung der fermentartigen Diastase durch das

Keimen der Gerste und das Unterbrechen des Keimungsprozesses nach Erreichung des gewünschten Vegetationsprozesses durch Darren — Malz. 2. Das Maischen, d. h. die Überführung des Stärkemehls durch die gebildete Diastase in gärungsfähigen Zucker (Maltose) und in Dextrin (s. S. 215). Zu diesem Behufe wird das zerkleinerte Malz mit Wasser von 60 bis 65° angerührt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Verzuckerung der Stärke beendet ist. 3. Das Kochen der so erhaltenen Flüssigkeit — Würze — mit Hopfen, nach vorhergegangener Trennung der Treber. Der Hopfen verleiht dem Biere die eigentümliche Bitterkeit sowie das Aroma und macht es gleichzeitig haltbarer. 4. Die Gärung der Bierwürze. Die gekochte und von dem Hopfen getrennte Würze wird zu diesem Zwecke nach möglichst rascher Abkühlung auf den Kühlschiffen in die Gärbottiche gebracht und mit Hefe versetzt. Je nach der Temperatur und der Art der Hefe findet schnellere (Obergärung, bei 15 bis 20°) oder langsamere Gärung (Untergärung, bei 4 bis 8°) der Würze statt und entsteht ein Bier von geringerer (obergäriges Bier) oder größerer Haltbarkeit (untergäriges oder Lagerbier). Nach Beendigung der Hauptgärung wird das Bier geklärt und alsdann auf Fässer gefüllt, worin sich noch eine Nachgärung vollzieht, welche das Bier mit Kohlensäure sättigt und ihm die Eigenschaft des Schäumens verleiht.

Die Farbe des Bieres ist abhängig von der Beschaffenheit des angewendeten Malzes. Je nachdem dasselbe beim Trocknen (Darren) mehr oder weniger stark erhitzt wird, nimmt das daraus dargestellte Bier eine dunklere oder hellere Farbe an. Ein Zusatz von Zuckercouleur, sogenannter Biercouleur, ist zu beanstanden.

In Bayern, Württemberg und Baden ist jedes Bier als gefälscht zu betrachten, welches aus anderen Stoffen als Gersten- oder Weizenmalz, Hopfen und Wasser hergestellt ist. Die Benutzung von Malzsurrogaten sowie sonstige Zusätze sind verboten.

Die Bestandteile des Bieres sind: Wasser, Äthylalkohol, Maltose, Dextrin, Eiweißstoffe, Extraktivstoffe, Bitterstoffe, harzige und andere Stoffe aus dem Hopfen, Glycerin, Kohlensäure, geringe Mengen Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure und Salze (besonders phosphorsaure Alkalien).

Die Bestimmungsmethoden, deren man sich bedient, um die Einzelbestandteile des Bieres quantitativ zu ermitteln, gleichen im allgemeinen denen, welche man zur Bestimmung der Weinbestandteile benutzt (s. dort).

Die gute Beschaffenheit des Bieres ergibt sich zum Teil durch die physikalischen Eigenschaften desselben, zum Teil durch das Verhältnis, in welchem seine Einzelbestandteile zueinander stehen.

Normales Bier ist ein vollständig klares, durchsichtiges Liquidum von goldgelber bis dunkelbrauner Farbe. Dasselbe besitzt einen erfrischenden, würzigen, durchaus nicht säuerlichen Geschmack und ist frei von jedwedem sauren, hefeartigen oder irgendwie unangenehmen Geruche. Ein fremdartiger Geruch, ein nachhaltig bitterer, kratzender, unangenehmer Geschmack, ebenso eine unnatürliche Süssigkeit machen dasselbe verdächtig. Hefetrübe Biere sind zu verwerfen.

Infolge seines natürlichen Gehaltes an Kohlensäure liefert ein gutes Bier einen dichten, kleinblasigen, längere Zeit stehenbleibenden Schaum, wenn dasselbe in ein Glas gegossen wird.

Außer durch die obigen äußeren Kennzeichen dokumentiert sich ein gutes Bier durch seine normale Zusammensetzung, d. h. durch das richtige Verhältnis der Einzelbestandteile (vgl. nachstehende Zusammenstellung), von denen man daher besonders den Alkohol, das Extrakt, das Glycerin, die

Die mittlere Zusammensetzung der verschiedenen Biere ist nach J. König:

	Spez. Gew.	Wasser Proz.	Kohlensäureanhydrid Proz.	Alkohol Gew.-Proz.	Extrakt Proz.	Eiweißstoffe Proz.
Winterbier (Schankbier) . .	1,0149	91,05	0,228	3,36	5,34	0,740
Sommerbier (Lagerbier) . .	1,0165	90,27	0,218	3,93	5,79	0,710
Exportbier	1,0185	88,72	0,245	4,30	7,05	0,740
Porter	1,0191	88,49	0,215	4,70	6,59	0,69
Ale	1,0141	89,48	0,206	4,75	5,65	0,63
Weißbier	1,0137	91,63	0,297	2,73	5,34	0,58

	Zucker (Maltose) Proz.	Dextrin u. Gummi Proz.	Milchsäure Proz.	Glycerin Proz.	Asche Proz.	Phosphorsäure: P^2O^5 Proz.
Winterbier (Schankbier) . .	0,95	2,924	0,156	0,202	0,200	0,066
Sommerbier (Lagerbier) . .	0,88	3,73	0,151	0,218	0,223	0,075
Exportbier	1,20	3,47	0,166	0,380	0,247	0,082
Porter	2,62	3,08	0,281	—	0,363	0,093
Ale	1,07	1,81	0,278	—	0,31	0,086
Weißbier	1,62	2,42	0,392	—	0,149	0,034

Maltose, die Säure, die Eiweißstoffe, die Asche und die Phosphorsäure zur weiteren Beurteilung quantitativ zu bestimmen pflegt. In besonderen Fällen ist das Bier auch auf Konservierungsmittel, künstliche Süßstoffe und fremde Bitterstoffe zu prüfen.

Spezifisches Gewicht ist von dem durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreiten Biere bei 15° mit Hilfe des Pyknometers oder der Westphalschen Wage zu ermitteln.

Alkohol. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere geschieht durch Destillation von 100 ccm des zuvor durch Schütteln von Kohlensäure möglichst befreiten Bieres (vgl. S. 230 und 249). Ist zur Herstellung des Bieres an Stelle von Malz sogenanntes Malzsurrogat: Stärkezucker, Stärkesirup, Kartoffelstärke, angewendet, so zeigt das Destillat bisweilen einen eigenartigen Fuselgeruch, bedingt durch Amylalkohol, welchen diese Surrogate bei der Vergärung in beträchtlicherer Menge liefern als das Malz. Das bei der Destillation des Bieres eintretende Schäumen kann durch Zusatz einer kleinen Menge Tannin beseitigt werden.

Extrakt. Die Bestimmung des Extraktgehaltes im Biere kann direkt durch Eindampfen von 25 ccm desselben und Trocknen des Rückstandes bei 100° (vgl. S. 249) geschehen. Gewöhnlich wird der Extraktgehalt des Bieres aus dem spez. Gew., entsprechend dem Extraktgehalte des Weines, nach vorherigem Entfernen der Kohlensäure durch Schütteln, ermittelt (siehe Tabelle S. 250).

In normalen Bieren beträgt der Extraktgehalt gewöhnlich um die Hälfte mehr als der Gehalt an Gewichtsprozenten Alkohol. Biere, welche mit Malz-

surrogaten angefertigt oder mit Alkohol versetzt (gespritet) sind, enthalten beträchtlich weniger Extrakt.

Glycerin. 50 ccm Bier werden mit 2 bis 3 g Ätzkalk versetzt, das Gemisch wird vorsichtig zum Sirup eingedampft, hierauf werden 10 g Seesand zugefügt, und dann wird die Masse zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand ist hierauf fein zu zerreiben und in einer Papierhülse 8 Stunden lang im Soxhletschen Apparate (s. Milch) mit etwa 50 ccm starkem Alkohol zu extrahieren. Der alkoholische Auszug wird dann mit dem $1^1/_2$fachen Volum absoluten Äthers vermischt, die Lösung nach dem Absetzen klar abgegossen und der Rest filtriert. Nach der Verdunstung des Äther-Alkohols in einem dünnwandigen, weithalsigen Kölbchen wird der Rückstand eine Stunde lang im Wassertrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. In besonderen Fällen ist in diesem Rohglycerin noch der Aschengehalt und nötigenfalls auch der Zuckergehalt zu bestimmen. Genauere Resultate liefert auch hier die Shukoff-Schestakoffsche Glycerinbestimmungsmethode (s. Glycerin). Der Glyceringehalt schwankt in gehaltreichen Bieren zwischen 0,25 und 0,3 Proz.; er überschreitet $^1/_{25}$ des Extraktgehaltes, bzw. 0,3 Proz. nicht. Nach E. Borgmann entsprechen in normalen Bieren im Maximum 5,497 Gewtle., im Minimum 4,140 Gewtle. Glycerin 100 Gewtln. Alkohol.

Säure. Die freien Säuren des normalen Bieres bestehen, außer Kohlensäure, im wesentlichen aus Milchsäure und sehr kleinen Mengen von Essigsäure und Bernsteinsäure. Man pflegt dieselben in Gestalt von Milchsäure, $C^3H^6O^3$, auszudrücken. Zur Sättigung der freien Säure (außer Kohlensäure) sind für 100 g Bier selten mehr als 3 ccm Normal-Kalilauge erforderlich. Nach Griessmeyer überschreitet der Säuregehalt des von Kohlensäure befreiten Bieres in den Schankbieren nicht $^1/_{50}$, in den Lagerbieren nicht $^1/_{25}$ vom Extraktgehalte. Die Menge der flüchtigen Säuren schwankt im unverdorbenen Biere zwischen 0,016 und 0,045 Proz. (über ihre Bestimmung siehe unter Wein, S. 256).

Zur Bestimmung des Säuregehaltes befreie man 100 ccm Bier zunächst durch Schütteln und darauffolgendes $^1/_2$stündiges Erwärmen auf 40^0 in offener Schale von Kohlensäure und lasse alsdann soviel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Umschwenken zufließen, daß ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. In vielen Fällen läßt sich der Säuregehalt auch derartig bestimmen, daß man 100 ccm von Kohlensäure befreiten Bieres mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt und diese Mischung nach Zusatz von etwas Phenolphthaleïnlösung direkt bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,009 g $C^3H^6O^3$. Der Gehalt an Milchsäure beträgt selten mehr als 0,27 g für 100 ccm Bier; ein Gehalt unter 0,108 g $C^3H^6O^3$ für 100 ccm Bier weist auf Entsäuerung hin.

Eiweißstoffe. Die Menge der Eiweißstoffe schwankt im normalen Biere zwischen 0,5 und 0,8 Proz.; sie beträgt im Mittel 0,7 Proz. Die Bestimmung der Eiweißstoffe im Biere ist für die Bestimmung des Nährwertes desselben und zur Entscheidung der Frage, ob zur Herstellung Malzsurrogate verwendet wurden oder nicht (letztere Biersorten enthalten beträchtlich weniger an Eiweißstoffen), von Wichtigkeit.

Zur Bestimmung der Eiweißstoffe im Biere dampft man 20 bis 50 ccm davon in einem Rundkölbchen auf ein sehr kleines Volum ein und bestimmt in dem Verdampfungsrückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (siehe S. 14). Die so ermittelte Stickstoffmenge, multipliziert mit 6,25, ergibt alsdann die Menge der Eiweißstoffe.

Der Stickstoffgehalt des Bieres, berechnet auf den Extraktgehalt der Stammwürze (s. unten), beträgt gewöhnlich 0,4 bis 0,5 Proz. Das gleiche gilt für den Phosphorsäuregehalt: P^2O^5.

Die Bestimmung der Asche und der Phosphorsäure im Biere entspricht der im Weine (s. S. 257 und 259). Die Aschenmenge normaler Biere beträgt 0,25 bis 0,30 Proz. Etwa der dritte Teil der Gesamtasche besteht je aus Phosphorsäure (P^2O^5) und Kali (K^2O). Biere, welche mit Malzsurrogaten (s. oben) bereitet wurden, enthalten beträchtlich weniger Phosphorsäure. Biere mit einem Zusatz von Natriumbicarbonat, Pottasche, Calciumsulfit, Marmor, Borax, Borsäure, Chlornatrium usw. besitzen höheren Aschengehalt. Letztere, zur Konservierung, bezüglich zur Regenerierung des Bieres zugesetzten Stoffe können leicht auf qualitativem Wege in der Asche nachgewiesen werden, wobei es von Wichtigkeit ist, daß normale Bierasche beim Übergießen mit Salzsäure kaum eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zeigt.

Um einen Zusatz von Calciumsulfit oder einen Gehalt an schwefliger Säure im Biere direkt nachzuweisen, verfahre man, wie unter Wein (S. 260) angegeben ist.

Über die Bestimmung des Zuckergehaltes im Biere siehe unter Maltose, über den Nachweis der Salicylsäure, des Saccharins und der fremden Bitterstoffe daselbst.

Die Menge des Dextrins und Gummis im Biere pflegt man gewöhnlich aus der Differenz zu ermitteln, d. h. man bestimmt die übrigen Bestandteile des Bierextraktes in Prozenten und betrachtet das an den Extraktprozenten noch Fehlende als Dextrin + Gummi. Diese Bestimmungsmethode liefert jedoch nur sehr annähernde Resultate. Genauere Resultate liefert, wenn eine solche Bestimmung überhaupt erforderlich ist, das folgende Verfahren:

50 ccm Bier werden mit 20 ccm Salzsäure von 25 Proz. und 130 ccm Wasser drei Stunden lang in einem Kolben im Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert, mit Wasser zu 250 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm dieser Flüssigkeit (= 5 ccm Bier) wird alsdann nach E. Wein oder Allihn (siehe Traubenzucker) die Menge des Traubenzuckers, welcher durch die Einwirkung der Salzsäure aus der Maltose und dem Dextrin + Gummi gebildet ist, bestimmt. Zieht man von diesem Gesamttraubenzucker die Traubenzuckermenge ab, welche der vorhandenen Maltose entspricht ($C^{12}H^{22}O^{11} = 2\,C^6H^{12}O^6$), so ergibt die Differenz die Menge von Traubenzucker, die auf Dextrin + Gummi zu berechnen ist ($C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5$).

Kohlensäure. Schon die physikalische Beschaffenheit des Bieres — das starke Schäumen, der erfrischende Geschmack usw. — gibt meist genügenden Aufschluß über den Kohlensäuregehalt desselben, so daß eine direkte Bestimmung desselben nur in seltenen Fällen erforderlich ist. Will man den Kohlensäuregehalt des Bieres quantitativ ermitteln, so lasse man 50 bis 100 ccm frisch gezapftes Bier vorsichtig in einen Kolben fließen, verschließe denselben mit einem doppelt durchbohrten Korke und leite durch die eine Öffnung mittels eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres einen kohlensäurefreien, durch eine Waschflasche mit starker Natronlauge geleiteten Luftstrom durch das Bier. Das entweichende Gas leite man alsdann in ein mit 100 ccm titrierten Barytwassers gefülltes Horizontalrohr (vgl. I. anorgan. Teil, S. 317 u. f.), befördere das Austreiben der Kohlensäure durch gelindes Erwärmen des Bieres im Wasserbade und zeitweiliges Umschwenken desselben, ermittele dann durch Titration mit Oxal-

säurelösung das unverändert gebliebene Baryumhydroxyd und berechne schließlich aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids (vgl. 1. anorgan. Teil, S. 317 u. f.).

Der ursprüngliche Extraktgehalt der Würze (Stammwürze) ergibt sich nach der Formel:

$$\frac{100\,(E + 2{,}0665 \times A)}{100 + 1{,}0665 \times A},$$

E = Extraktgehalt des Bieres, A = Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprozenten.

Der Vergärungsgrad (V) des Bieres wird nach der Formel ausgedrückt:

$$V = \frac{100\,(E' - E)}{E'},$$

E' = Extrakt der Würze (s. oben), E = Extraktgehalt des Bieres. V beträgt gewöhnlich 48 und darüber, mindestens aber 44.

Die bei der Untersuchung des Bieres ermittelten Resultate sind in der Weise zu berechnen, daß dieselben ausdrücken, wieviel Gramm der Einzelbestandteile in 100 ccm Bier enthalten sind.

Kumys.

Der Kumys (Milchwein, Kefir, Kaphir), welcher früher nur von den Tartaren und anderen nomadischen Völkerschaften Rußlands und Asiens durch Gärung von Stutenmilch als Getränk bereitet wurde, findet gegenwärtig auch arzneiliche Anwendung. Zu letzterem Zwecke wird derselbe aus abgerahmter Kuhmilch, bisweilen unter Zusatz von Milchzucker oder Traubenzucker, durch ein- bis dreitägige Gärung in offenen oder geschlossenen Gefäßen mittels eines eigentümlichen Fermentes, des Kefirfermentes, hergestellt. Letzteres bildet schmutzig gelbe Klümpchen, die beim Einweichen in frischer Milch quellen und dann elastische, weißliche, blumenkohlartige Gebilde darstellen, welche nach Verlauf von etwa 15 Minuten an die Oberfläche steigen. Von dem derartig vorbereiteten Ferment fügt man etwa einen Eßlöffel voll zu 1 Liter abgerahmter Milch und läßt das Gemisch unter häufigem Umschütteln gewöhnlich zwei Tage bei 18° stehen. Dieses Ferment besteht aus einem Gemenge von Hefezellen mit dem Milchsäureferment (*Bacterium acidi lactici*) und den Kefirbazillen (*Bacillus caucasicus Kern*).

Die Zusammensetzung des Kumys schwankt je nach der Dauer der Gärung und nach der Natur und Beschaffenheit der angewendeten Milch, sie ist im Mittel folgende:

	Wasser	Alkohol	Milchsäure	Zucker	Caseïn	Fett	Asche	Kohlensäureanhydrid
Aus Stutenmilch	90,45	1,91	0,91	1,77	2,24	1,46	0,42	0,86
Aus Kuhmilch .	91,21	0,75	1,02	2,41	2,53	1,44	0,68	0,88

Die Prozesse der Gärung, der Fäulnis und der Verwesung organischer Stoffe.

Als Gärung bezeichnet man das Zerfallen organischer Verbindungen in einfachere unter der Einwirkung von Mikroorganismen bzw.

der von denselben erzeugten Enzyme. Beide Faktoren faßte man bis in die jüngste Zeit als Gärungserreger oder organische Fermente zusammen[1]). Je nach der Natur der durch Fermente zerfallenden organischen Stoffe kann man zwischen einer Gärung im engeren Sinne und einer Gärung im weiteren Sinne unterscheiden.

Unter Gärung im engeren Sinne versteht man gewöhnlich das Zerfallen von Zucker oder von zuckerartigen, organischen Verbindungen unter der Einwirkung von Fermenten, wogegen man als Gärung im weiteren Sinne das Zerfallen organischer Stoffe überhaupt unter der Einwirkung von Fermenten bezeichnet.

Zu den Gärungsprozessen im engeren Sinne oder den eigentlichen Gärungsprozessen würden hiernach die alkoholische oder weinige Gärung, die Milchsäuregärung, die Buttersäuregärung, die schleimige Gärung, zu den Gärungsprozessen im weiteren Sinne die Prozesse der Fäulnis, der Verwesung, die Spaltung der Glycoside, die Bildung der Essigsäure aus Alkohol, die Umwandlung von Stärke durch Diastase usw. gehören.

Um den Prozeß der Gärung hervorzurufen, ist es erforderlich, daß außer verschiedenen anderen Bedingungen ein Gärungserreger, ein Ferment vorhanden ist. Als Fermente fungieren Mikroorganismen, bzw. die von denselben produzierten Enzyme oder kompliziert zusammengesetzte, den Eiweißkörpern nahestehende Stoffe, welche unter geeigneten Bedingungen befähigt sind, anscheinend durch ihre bloße Gegenwart gewisse Zersetzungen anderer organischer Verbindungen zu bewirken, ohne selbst direkten Anteil an diesen Spaltungen zu nehmen. Die Fermente geben somit nur die Veranlassung zu jenen Zersetzungen, ohne daß die Elemente derselben in die entstehenden Zersetzungsprodukte eintreten.

Die Fermente wurden bis vor kurzem in zwei Gruppen differenziert: in organisierte oder geformte Fermente und in nicht organisierte oder ungeformte Fermente. Als organisierte oder geformte Fermente wirken Pilze oder andere lebende niedere Organismen, und zwar scheinbar nur durch ihre Lebenstätigkeit, als ungeformte Fermente (Enzyme) fungieren dagegen direkt eine Anzahl kolloidaler, sehr kompliziert zusammengesetzter, den Eiweißstoffen nahestehender, leicht zersetzbarer, organischer Stoffe, die ihre spaltende Wirkung unabhängig von dem lebenden Organismus auszuüben vermögen, wie z. B. Diastase, Emulsin, Ptyalin (Ferment des Speichels), die Fermente des Magensaftes, der Bauchspeicheldrüse usw.

Nachdem jedoch die Wirkung der Hefe auf die Wirkung eines oder mehrerer, von der lebenden Hefezelle produzierter Enzyme durch E. Buchner zurückgeführt ist, welche auch unabhängig von der lebenden Zelle alkoholische Gärung: zellfreie Gärung, herbeiführen,

[1]) Als „anorganische Fermente“ hat man in der Neuzeit die Katalysatoren, welche chemische Reaktionen einzuleiten, bzw. zu beschleunigen vermögen, wie z. B. kolloidale Metallösungen, bezeichnet.

ist es wahrscheinlich, daß die bisher als geformte Fermente bezeichneten Mikroorganismen ihre Fermentwirkung lediglich auch nur Enzymen zu verdanken haben; die bisherige Differenzierung der Gärungserreger in geformte und ungeformte ist somit gegenstandlos geworden. Der Nachweis der Enzymbildung ist in jüngster Zeit auch für einige andere, durch Mikroorganismen herbeigeführte Gärungsvorgänge, die früher ausschließlich nur der Lebenstätigkeit der betreffenden Organismen zugeschrieben wurde, erbracht worden.

Wenn von den sogenannten organisierten Fermenten schon sehr kleine Mengen genügen, um allmählich sehr große Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, so beruht dies darauf, daß erstere sich während des Gärungsprozesses mit großer Schnelligkeit vermehren und infolgedessen das die Gärung bewirkende Enzym immer von neuem produzieren. Zu dieser Entwickelung und Vermehrung des Enzym produzierenden Mikroorganismus ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe erforderlich, namentlich die stickstoffhaltiger Stoffe und anorganischer Salze (Phosphate und Sulfate der Alkalimetalle).

Je nach dem Ursprung unterschied man früher bei den sogenannten organisierten Fermenten noch zwischen pflanzlichen und tierischen, indem man zu den pflanzlichen Fermenten die Hefe und andere Pilzarten, zu den tierischen Fermenten dagegen die Bakterienarten, welche sich in faulenden Albuminaten (faulem Käse, faulem Fleisch usw.) vorfinden, zählte. Die Abgrenzung zwischen pflanzlichen und tierischen Fermenten ist jedoch eine veraltete, der Bezeichnung keineswegs wirklich entsprechende.

Die Funktion der Mikroorganismen als Gärungserreger hängt mit dem Lebensprozesse derselben zusammen; ihre Wirksamkeit erlischt mit dem Absterben, da hiermit die Produktion des eigentlichen Gärungserregers, des Enzyms, aufhört. Der unter dem Einflusse von Mikroorganismen eintretende Gärungsprozeß ist demnach in gewissem Sinne ein physiologischer Vorgang (vgl. alkoholische Gärung).

Bei den sogenannten ungeformten Fermenten findet während der Gärung keine Neubildung und keine Vermehrung des Enzyms statt. Es kann daher eine gegebene Menge eines Enzyms (ungeformten Fermentes) auch nur eine bestimmte Menge eines der Zersetzung oder der Umwandlung fähigen Stoffes spalten oder verändern. Es kann somit z. B. eine gegebene Menge Diastase nur eine bestimmte Menge Stärke in Maltose und Dextrin umwandeln (s. S. 215), ebenso eine gegebene Menge Emulsin nur eine bestimmte Menge Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen (s. dort). Die Ursache und der Mechanismus der spaltenden Wirkung dieser Enzyme, welche sich meist unter Aufnahme von Wasser, durch Hydrolyse, vollzieht, ist ebenso wie die chemische Zusammensetzung derselben vorläufig noch unbekannt.

Wie bereits erwähnt, tritt der Gärungsprozeß nur unter bestimmten Bedingungen ein; dieselben sind: 1. Gärungsfähigkeit des zu spaltenden

Stoffes; 2. Gegenwart eines Fermentes (Enzyms); 3. Zutritt der atmosphärischen Luft; 4. Gegenwart von Wasser; 5. Vorhandensein einer Temperatur, welche über 0^0 und unter 100^0 liegt (am geeignetsten zwischen 15 und 30^0); 6. Abwesenheit gärungswidriger Stoffe, wie größerer Mengen von Alkohol, Arsenigsäureanhydrid, Quecksilberchlorid, Phenol, Salicylsäure usw.

Will man daher leicht zersetzbare Stoffe vor Gärung, Fäulnis oder Verwesung schützen, so muß man dieselben unter Bedingungen aufbewahren, unter denen Fermentwirkungen, selbst bei Gegenwart von Enzymen, nicht stattfinden können. Auf dem Innehalten letzterer Bedingungen basieren die Methoden der Konservierung von Nahrungsmitteln, von anatomischen Präparaten, von Holz usw. So konserviert man z. B. Nahrungsmittel, indem man dieselben stark abkühlt (sie in Eis verpackt), sie kocht, sie in hermetisch verschlossenen Blechdosen auf 100^0 erhitzt (Apperts Konservierungsmethode), sie trocknet, sie einsalzt oder einzuckert (ihnen Wasser entzieht), sie räuchert, sie mit Salpeter, Borsäure oder Salicylsäure einreibt usw. Um anatomische Präparate haltbar zu machen, bewahrt man sie in Alkohol auf oder in Lösungen von arseniger Säure, von Quecksilberchlorid, von Chlorzink, von Carbolsäure usw. Mit ähnlichen antiseptischen Stoffen imprägniert man auch das Holz, um es vor Fäulnis zu schützen.

Alkoholische oder weinige Gärung.

Unter alkoholischer oder weiniger Gärung versteht man das Zerfallen von gärungsfähigem Zucker (Traubenzucker, Fruchtzucker, Maltose usw.) in Äthylalkohol und Kohlensäureanhydrid unter Einwirkung von Hefe und von anderen Mikroorganismen, z. B.:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + 2\,CO^2$$

Neben letzteren beiden Hauptprodukten entstehen, wie bereits S. 212 erwähnt, durch sekundäre Prozesse bei der alkoholischen Gärung noch kleine Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure und anderen, der Gruppe der Alkohole angehörenden Stoffen (Fuselölen). Auch geringe Mengen von Essigsäure und Milchsäure werden hierbei gebildet. In Summa werden 5 bis 6 Proz. des angewendeten Zuckers zur Bildung dieser Nebenprodukte verbraucht. 100 Tle. des angewendeten Zuckers liefern nach Pasteur 0,4 bis 0,7 Tle. Bernsteinsäure und 2,5 bis 3,6 Tle. Glycerin.

Zur Erregung der alkoholischen Gärung ist der Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae* oder *Torula cerevisiae*) am geeignetsten, jedoch können auch andere Pilzarten (*Mucor*) unter besonderen Umständen dieselbe hervorrufen. Ja sogar auch ohne Mitwirkung von Pilzen kann bei Luftabschluß in der lebenden Zelle zuckerhaltiger Organe höherer Pflanzen alkoholische Gärung eintreten und infolgedessen Alkohol und CO^2 gebildet werden.

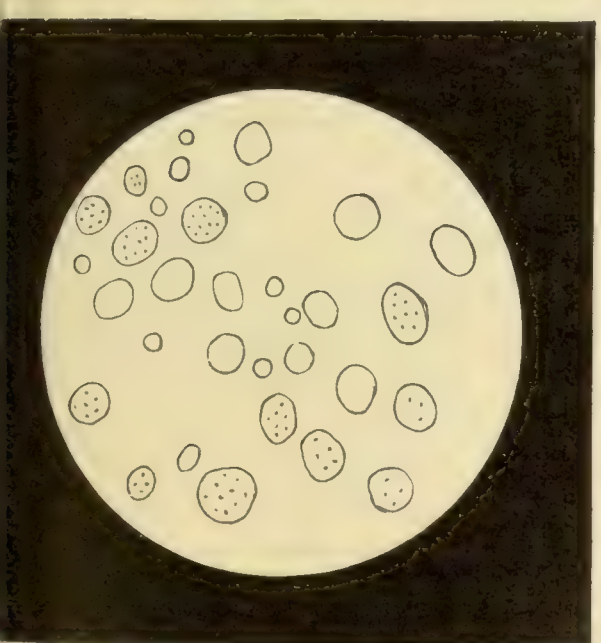
Einige Pilzarten vermögen auch aus zuckerfreiem Material Alkohol zu bilden: so vergärt der *Bacillus ethaceticus* Glycerin, Glycerinsäure, Arabinose,

Mannit im wesentlichen zu Äthylalkohol und Essigsäure, der *Bacillus Fitzianus Zopf* Glycerin zu Äthylalkohol.

Die Hefe ist ein niederer pflanzlicher Organismus, dessen Keime sich in der Atmosphäre und an der Oberfläche von Früchten usw. in großer Menge vorfinden. Gelangen die Hefekeime in Zuckerlösungen, welche neben stickstoffhaltigen Substanzen anorganische Salze enthalten, so entwickeln sich dieselben bei Gegenwart von Sauerstoff durch Knospung oder Sprossung rasch zu kleinen, ovalen, oft rosenkranzartig aneinandergereihten Zellen — Hefezellen —, deren Durchmesser etwa 0,008 bis 0,01 mm beträgt. 1 kg Hefe enthält etwa 2 Milliarden Hefezellen.

Nach dem Individualcharakter und nach dem Gehalt an proteolytischen Enzymen unterscheidet man verschiedene Heferassen, welche gegenwärtig im rein gezüchteten Zustande für die einzelnen Zweige der Gärungsgewerbe Verwendung finden. Bei den einzelnen Heferassen macht sich nicht nur ein

Fig. 30.



Unterhefe
(500fache Vergrößerung).

Fig. 31.

Oberhefe
(500fache Vergrößerung).

Unterschied in der Gärungsfähigkeit an sich, sondern auch in der Widerstandsfähigkeit und in dem Charakter der erzeugten Gärungsprodukte bemerkbar, wie z. B. die Beschaffenheit des Bieres und der Maltonweine, sowie die der Traubenweine lehrt. Daß in der Gärungsfähigkeit der diversen Hefesorten wesentliche Unterschiede obwalten, geht auch daraus hervor, daß Apiculatus-Hefe aus Bierwürze nur die Dextrose vergärt, die Hefe-Saaz Dextrose und Maltose, die Hefe-Frohberg Dextrose, Maltose und Isomaltose, Pombe-Hefe und Logos-Hefe außerdem auch noch Dextrin in alkoholische Gärung versetzen und *Amylomyces Rouxii* sogar lösliche Stärke zu verzuckern und zu vergären vermag. Bierhefen vermögen nur 12 Vol.-Proz., Brennereihefen dagegen 18 Vol.-Proz. Alkohol in Maischen zu erzeugen.

Bei der Bierhefe unterscheidet man zwischen Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich bei höherer Temperatur (18 bis 25°) und bei raschem Verlaufe der Gärung an der Oberfläche der gärenden Flüssigkeit ab. Letztere dagegen setzt sich bei niederer Temperatur (4 bis 10°) und bei langsamer Gärung am Grunde der gärenden Flüssigkeit ab. Beide Hefearten unterscheiden sich sowohl in ihrem anatomischen Bau (s. Fig. 30 und 31), als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung, bezüglich in den davon

produzierten Enzymen, indem nur Oberhefe ein die Melitose spaltendes Ferment, die Melibiase, enthält.

Die gewöhnliche Hefe enthält außer den eigentlichen Hefezellen (Saccharomyceszellen) noch Zellen von *Penicillium glaucum*, welche während der alkoholischen Gärung die Bildung kleiner Mengen von Milchsäure veranlassen.

Über die Ursache der gärungserregenden Kraft der Hefe sind, nachdem letztere durch Cagniard de Latour (1835) und durch Schwann (1836) als deren Erreger erkannt worden war, verschiedene Theorien — Gärungstheorien — aufgestellt. Entgegen der Ansicht von Liebig, welcher den Gärungsprozeß als einen rein chemischen ansah, betrachtete man denselben bis vor kurzem, entsprechend der Ansicht von Pasteur, meist als einen physiologischen, sich im Innern der lebenden Hefezelle vollziehenden. 1897 ist es jedoch E. Buchner gelungen, alkoholische Gärung mit einer Flüssigkeit zu erzielen, welche durch Verreiben von Hefe, Auspressen derselben unter einem Druck von 500 Atmosphären und Filtrieren dieses Preßsaftes erhalten war: zellfreie Gärung. Da in dieser Flüssigkeit keine Hefezellen mehr vorhanden sind, so ist für die Erregung der Gärung auch die lebende Hefezelle als solche nicht direkt erforderlich. Die Träger der Gärungserscheinung sind vielmehr Enzyme, d. h. kolloidal gelöste, den Eiweißkörpern nahestehende Substanzen, die Zymase und die Lactacidase. Durch Erhitzen auf 50° wird dieser Preßsaft unwirksam, indem sich aus demselben Eiweißflocken ausscheiden. Das gleiche vollzieht sich bei mehrtägiger Aufbewahrung. Wird dieser Preßsaft dagegen im Vakuum bei 20 bis 25° zum Sirup eingedampft und alsdann in dünner Schicht bei 35° im Vakuum getrocknet, so resultiert eine gelbliche, dem getrockneten Hühnereiweiß ähnliche Masse, welche ihre Gärkraft längere Zeit bewahrt. 1 kg Hefe liefert unter diesen Bedingungen 500 g Preßsaft mit 70 g Trockensubstanz.

Auch aus Hefe, welche bei niederer Temperatur getrocknet und dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100 bis 110° getötet ist, kann ein gärkräftiger Preßsaft gewonnen werden. Auch die zunächst durch einen Druck von 15 bis 30 kg auf 1 qcm entwässerte und dann durch 15 Minuten langes Einlegen in Aceton getötete Hefe, besitzt, nach dem Auswaschen mit Äther und darauffolgendem Trocknen, Gärkraft: Dauerhefe, Zymin.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die alkoholische Gärung in zwei Phasen vollzieht, indem die Zymase zunächst Milchsäure, $C^3H^6O^3$, bildet, welche durch die Lactacidase dann weiter in Alkohol und CO^2 zerlegt wird:

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^3H^6O^3$$
$$C^3H^6O^3 = C^2H^5.OH + CO^2.$$

Nach den Buchnerschen Beobachtungen würde die alkoholische Gärung nur insofern ein physiologischer Prozeß sein, als es die lebenden Hefezellen sind, die jene Zymase und Lactacidase produzieren, welche ihrerseits dann den Gärungsprozeß als einen rein chemischen vollziehen.

Die junge, lebenskräftige und kräftig ernährte Hefe liefert am reichlichsten Alkohol und bei raschem Gärungsverlauf auch verhältnismäßig viel Glycerin; die sonstigen Nebenprodukte der alkoholischen Gärung: Bernsteinsäure, Fuselöl usw. scheinen dagegen besonders durch die ruhende, bzw. absterbende Hefe sekundär erzeugt zu werden.

Milchsäuregärung.

Diese Art von Gärung tritt ein, wenn verdünnte Lösungen von Rohrzucker, Milchzucker oder Traubenzucker der Einwirkung faulen

Käses, faulen Fleisches, oder faulender Eiweißstoffe, bei einer Temperatur von 30 bis 35° ausgesetzt werden. 1 Mol. Zucker zerfällt hierbei unter dem Einflusse des *Bacterium acidi lactici*, einer Bakterienart, die in jenen als Fermente wirkenden Substanzen neben anderen Bakterienarten enthalten ist, im wesentlichen in 2 Mol. Milchsäure (vgl. auch dort):

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^3H^6O^3$$
Traubenzucker Milchsäure

Auch bei der Milchsäuregärung erfolgt die Spaltung des Zuckers durch ein von der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen abtrennbares Enzym: Milchsäurebakterienzymase. Dieses Enzym kann zwar nicht in einen Preßsaft, wie die Hefeenzyme, übergeführt werden, jedoch gelingt es durch Milchsäurebakterien, welche durch Aceton getötet sind, besonders durch *Bacterium Delbrückii*, Milchsäuregärung herbeizuführen (E. Buchner, J. Meisenheimer).

Da die Milchsäuregärung als solche aufhört, sobald eine gewisse Menge (etwa 1 Proz.) freier Milchsäure gebildet worden ist, so ist es, um die Gärung zu unterhalten, erforderlich, daß man von Zeit zu Zeit die erzeugte Säure mit Zinkoxyd oder mit Calciumcarbonat neutralisiert, oder daß man letztere Verbindungen dem zu vergärenden Gemische gleich anfänglich zusetzt.

Buttersäuregärung.

Die Buttersäuregärung ist als ein weiter vorgeschrittenes Stadium der Milchsäuregärung zu betrachten. Läßt man das bei der Milchsäuregärung erhaltene milchsaure Calcium längere Zeit mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen Ferment in Berührung, so tritt unter dem Einflusse anderer Bakterienarten, die unter dem Kollektivnamen *Clostridium butyricum* zusammengefaßt werden, eine weitere Zersetzung desselben ein, indem unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid buttersaures und kohlensaures Calcium gebildet werden:

$$2\,(C^3H^5O^3)^2Ca + H^2O = CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H + (C^4H^7O^2)^2Ca$$
Milchs. Calcium Butters. Calcium

Durch den Wasserstoff, welcher bei der Buttersäuregärung als charakteristisches Spaltungsprodukt gebildet wird, werden kleine Mengen von Butylalkohol und von Mannit durch Reduktion gebildet. Gleichzeitig entstehen auch Ameisensäure, Essigsäure, normale Capronsäure, sowie kleinere Mengen von Äthylalkohol.

Nach E. Buchner und J. Meisenheimer zerfällt die bei der Buttersäuregärung in erster Linie gebildete Milchsäure zunächst weiter in Acetaldehyd und Ameisensäure, Verbindungen, von denen dann der Acetaldehyd in Aldol: $C^3H^6(OH)CH:O$, übergeht, während die Ameisensäure in CO^2 und H gespalten wird. Das Aldol lagert sich hierauf zu Normal-Buttersäure um, zum Teil liefert es auch durch Wasserabspaltung Crotonaldehyd: C^4H^6O, der durch naszierenden Wasserstoff dann in Normal-Butylalkohol: $C^4H^9.OH$, übergeht.

Der Nachweis eines besonderen Buttersäureenzyms hat bisher nicht erbracht werden können.

Auch Glycerin liefert, besonders unter dem Einfluß von *Bacillus butylicus* Fitz, kleine Mengen von Normal-Buttersäure, neben viel N-Butylalkohol und Äthylalkohol, sowie CO^2 und H.

Schleimige Gärung.

Die schleimige Gärung tritt zuweilen, unter nicht näher bekannten Bedingungen, in zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. in dem Safte der Runkelrüben, im Wein, in der Milch, im Digitalisinfusum, auf. Dieselbe äußert sich dadurch, daß die betreffenden Säfte zunächst schleimig oder gallertartig werden, dann sich aber, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff, allmählich wieder verflüssigen. Als Gärungsprodukt entsteht bei der schleimigen Gärung ein den Pflanzenschleimen nahestehendes Kohlehydrat: $C^6H^{10}O^5$, ferner Mannit und CO^2. Das zeitweise Auftreten von Milchsäure, Buttersäure und Wasserstoff, namentlich im weiteren Verlaufe der schleimigen Gärung, hat mit letzterer direkt nichts zu tun, sondern ist auf andere, nebenherlaufende Gärungsprozesse zurückzuführen.

Die schleimige Gärung wird in neutralen oder schwach alkalischen Zuckerlösungen durch *Bacillus viscosus sacchari*, in sauren Zuckerlösungen (z. B. dem Wein) durch *Bacillus viscosus vini* hervorgerufen. Der Bacillus der schleimigen Milch ist bisher nicht bekannt. Der bei der schleimigen Gärung gebildete Schleim ist nicht als ein Produkt der Gärung der Nährlösung, sondern als ein Produkt der Assimilation des Gärungserregers, und zwar als in Schleim umgewandelte äußere Zellenmembran aufzufassen. Der neben CO^2 gebildete Mannit ist als ein Reduktionsprodukt des Invertzuckers durch den a priori gebildeten Wasserstoff zu betrachten.

Fäulnis, Verwesung.

Als Fäulnis bezeichnet man ein Zerfallen besonders stickstoffhaltiger und schwefelhaltiger Stoffe (Eiweißstoffe usw.) in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse von Mikroorganismen. Die Fäulnis wird verursacht durch die Entwickelung von Pilzen und Bakterien, deren Keime sich in großer Menge in der Atmosphäre finden. Letztere beginnen ihre spaltende, bzw. zersetzende Wirkung auf die stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers, sobald dieselben ihre Lebenstätigkeit beendet haben, zunächst mit einer teilweisen Verflüssigung derselben, wobei zugleich die Entwickelung eines eigentümlichen, sehr unangenehmen Fäulnisgeruches auftritt. Unter den Produkten der Fäulnis befinden sich Amidosäuren, Indol, Skatol, Merkaptane, flüchtige Säuren, flüchtige und nicht flüchtige Basen (Fäulnisbasen oder Ptomaïne) usw.

Der Prozeß der Verwesung ist von dem der Fäulnis nicht scharf zu trennen. Man bezeichnet als Verwesung fäulnisartige Zersetzungsprozesse, bei welchen neben der Fermentwirkung von Pilzen und Bakterien noch eine gleichzeitige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft stattfindet, während der Prozeß der Fäulnis sich unter dem Einflusse jener Mikroorganismen, auch ohne direkte Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, vollzieht. Infolge dieser doppelten Einwirkung zerfallen die verwesenden Stoffe in gasförmige, einfache, anorganische Verbindungen, besonders CO^2, NH^3, H^2O, welche in die Atmosphäre entweichen, während die nicht flüchtigen Mineralbestandteile zurückbleiben.

Zu den Gärungserscheinungen im weiteren Sinne gehört auch die Ammoniak- oder Harngärung, bei welcher der Harnstoff des Harns

durch *Bacterium ureae* in Ammoniumcarbonat, die Hippursäure in Benzoesäure und Glycocoll gespalten wird, sowie die Glyceringärung, die Essiggärung, die Cellulosegärung usw. (s. dort).

Die ungeformten Fermente (Enzyme) zerfallen nach der Art ihrer Wirkung in folgende Gruppen: Diastatische Fermente, invertierende Fermente, Glycoside spaltende Fermente, Pepton bildende Fermente, Fett zerlegende Fermente, Fett emulgierende Fermente, Milch koagulierende Fermente, oxydierend wirkende Fermente (Oxydasen) usw.

Propylalkohole: $C^3H^7.OH$.

Von dem Alkohol $C^3H^7.OH$ sind theoretisch zwei Isomere möglich, welche sich beide von demselben Kohlenwasserstoff, dem Propan: C^3H^8, ableiten:

	I.	II.
CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
CH^2	CH^2	$CH.OH$
|	|	|
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
Propan	Primärer Propylalkohol	Sekundärer Propylalkohol

I. Der **primäre Propylalkohol** oder das Äthylcarbinol bildet sich in kleiner Menge neben Äthylalkohol und anderen Alkoholen dieser Reihe bei der alkoholischen Gärung (Chancel, Krämer), sowie bei der Gärung des Glycerins durch Spaltpilze, z. B. durch *Bacillus butylicus* (Fitz). Zu seiner Darstellung wird das Fuselöl, in welchem der primäre Propylalkohol neben anderen, höher siedenden Alkoholen enthalten ist (vgl. S. 212), einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Zweckmäßiger ist es, den zwischen 90 und 100° übergehenden Teil des Fuselöls durch Einwirkung von Brom und rotem Phosphor in Bromüre überzuführen, diese durch fraktionierte Destillation zu trennen und dann das bei 71 bis 72° siedende Propylbromür: C^3H^7Br, wieder in Propylalkohol zu verwandeln (siehe S. 200).

Der primäre Propylalkohol entsteht ferner bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Propionsäurealdehyd (Rossi) und Propionsäureanhydrid (Linnemann), sowie beim Erhitzen von Allylalkohol mit festem Kalihydrat auf 100 bis 150° (Tollens).

Der primäre Propylalkohol ist eine farblose, alkoholisch riechende, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, welche bei 97,41° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 0,8066 besitzt. Chlorcalcium und andere leicht lösliche Salze scheiden den Propylalkohol aus seiner wässerigen Lösung wieder ab. Bei der Oxydation resultieren Propionsäurealdehyd: C^3H^6O, und Propionsäure: $C^3H^6O^2$.

II. Der **sekundäre Propylalkohol** oder das Dimethylcarbinol, auch Isopropylalkohol genannt, entsteht bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff [aus Wasser und Natriumamalgam (Friedel)] auf Aceton (siehe dort).

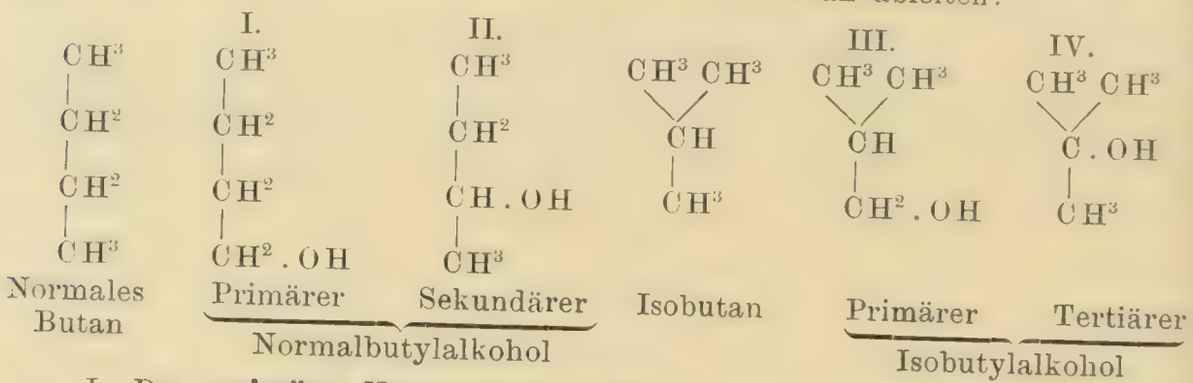
Der sekundäre Propylalkohol ist eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare, bei 82° siedende Flüssigkeit von 0,7903 spez. Gew. bei 15°. Bei der Oxydation entsteht zunächst Aceton: C^3H^6O, bei weiterer Oxydation Essigsäure und Ameisensäure.

Der Trichlorisopropylalkohol: $CCl^3—CH.OH—CH^3$, Isopral. Durch längere Einwirkung von Zinkmethyl oder Magnesiummethyljodid auf Chloral und schließliches Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser dar-

stellbar. Farblose, bei 49° schmelzende Nadeln von stechendem, etwas campherartigem Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen, schwer löslich in Wasser. Als Ersatz für Chloralhydrat empfohlen (F. Bayer u. Co.).

Butylalkohole: $C^4H^9.OH$.

Von der Formel $C^4H^9.OH$ sind der Theorie nach vier Alkohole möglich, nämlich zwei primäre, ein sekundärer und ein tertiärer, von denen je zwei sich von dem normalen Butan und dem Isobutan ableiten:



I. Der **primäre Normalbutylalkohol** (Propylcarbinol) findet sich in geringer Menge im Kornfuselöl (O. Emmerling). Derselbe entsteht bei der durch Spaltpilze (Bacilluspilze der Familie der Schizomyceten, besonders *Bacillus butylicus*) verursachten Gärung des Glycerins (siehe dort) und des Mannits (Fitz). Derselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf den Aldehyd, das Anhydrid und das Chlorid der normalen Buttersäure (Saytzew, Linnemann), sowie bei der Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf Crotonaldehyd oder Butylchloral (Lieben, Zeisel).

Der primäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnis mischt. Derselbe siedet bei 116,9° und besitzt bei 20° ein spez. Gew. von 0,8099. Bei der Oxydation entsteht Normal-Buttersäure.

II. Der **sekundäre Normalbutylalkohol** (Äthylmethylcarbinol, Butylenhydrat) wird am leichtesten aus seinem Jodür durch Umwandlung desselben in den Essigäther und Zerlegung des letzteren durch Kalihydrat (s. S. 201) gewonnen. Das betreffende Jodür entsteht bei der Destillation des Erythrits: $C^4H^6(OH)^4$, mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Luynes). Der sekundäre Butylalkohol wird leicht erhalten bei der Reduktion des Methyl-Äthylketons: $CH^3—CO—C^2H^5$, durch Natrium bei Gegenwart von Wasser. Er wird ferner gebildet bei längerem Erhitzen von 1 Mol. Ameisensäureäthyläther mit je 2 Mol. Jodmethyl und Jodäthyl und überschüssigem Zink, und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Saytzew).

Der sekundäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet und bei 22° ein spez. Gew. von 0,819 besitzt. Bei der Oxydation entsteht Methyl-Äthylketon und Essigsäure. Durch sehr lange Einwirkung von *Penicillium glaucum* kann der sekundäre Normalbutylalkohol in verdünnter wässeriger Lösung in eine linksdrehende Modifikation übergeführt werden (Le Bel, Combes).

III. Der **primäre Isobutylalkohol** (Gärungsbutylalkohol, Isopropylcarbinol) ist in dem Fuselöl enthalten (Würtz) und wird daraus wie der Propylalkohol gewonnen (siehe S. 281). Das ätherische Öl von *Anthemis nobilis* enthält den Isobuttersäure- und Angelikasäureäther des Isobutylalkohols (Köbig).

Der primäre Isobutylalkohol ist eine farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8003 bei 18° und dem Siedepunkte 107 bis 108°. Bei der Oxydation entsteht Isobuttersäure.

IV. Der **tertiäre Isobutylalkohol** (Trimethylcarbinol, Pseudobutylalkohol) ist in kleiner Menge in manchen Fuselölen enthalten (Butlerow). Künstlich wird derselbe am bequemsten erhalten durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Aceton (siehe S. 203), sowie durch Umwandlung von Isobutylalkohol in Isobutylen: C^4H^8, Leiten des letzteren in konzentrierte Schwefelsäure und Zerlegen der so gebildeten Butylschwefelsäure: $C^4H^9.HSO^4$, durch Destillation mit Wasser (Butlerow). Vgl. auch S. 203.

Der tertiäre Isobutylalkohol bildet rhombische Prismen oder Tafeln, die bei 25 bis 25,5° schmelzen, bei 83° sieden und bei 30° ein spez. Gew. von 0,7788 besitzen. Bei der Oxydation entsteht Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und wenig Isobuttersäure.

Trichlorpseudobutylalkohol siehe Aceton-Chloroform.

Pentyl- oder Amylalkohole: $C^5H^{11}.OH$.

Von der Formel $C^5H^{11}.OH$ existieren der Theorie nach acht Alkohole, nämlich vier primäre, drei sekundäre und ein tertiärer, welche sich von den drei isomeren Pentanen in folgender Weise ableiten:

	I.	II.	III.
	CH^3 CH^2 CH^2 CH^2 CH^3	CH^3 CH^2 CH^2 CH^2 $CH^2.OH$	CH^3 CH^2 CH^2 $CH.OH$ CH^3
Normales Pentan	Siedep.: 137° Sp. G.: 0,8168 b. 20°	Siedep.: 118,5 bis 119,5° Sp. G.: 0,8239 b. 0°	Siedep.: 116 bis 117° Sp. G.: 0,832 b. 0°
	Primärer	Sekundärer (α)	Sekundärer (β)

Normalpentyl- oder Normalamylalkohol

	IV.	V.	VI.	VII.
	$CH^3\ CH^3$ CH CH^2 CH^3	$CH^3\ CH^3$ CH CH^2 $CH^2.OH$	$CH^3\ CH^3$ CH $CH.OH$ CH^3	$CH^3\ CH^3$ $C.OH$ CH^2 CH^3	$CH^3\ CH^2.OH$ CH CH^2 CH^3
Isopentan	Siedep.: 130° Sp. G.: 0,8104 b. 20°	Siedep.: 112,5° Sp. G.: 0,819 b. 19°	Siedep.: 102° Sp. G.: 0,814 b. 15°	Siedep.: 128,7° Sp. G.: 0,8179 b. 25°
	Primärer (α)	Sekundärer	Tertiärer	Primärer (β)

Isopentyl- oder Isoamylalkohol

	VIII.
	$CH^3\ CH^3$ C $CH^3\ CH^2.OH$
Tetramethylmethan	Trimethyläthylalkohol Schmelzp. 49°; Siedep. 112,5°

Die vorstehenden Pentyl- oder Amylalkohole sind sämtlich bekannt. Von den Alkoholen II., V. und VII., die je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, von denen somit je eine optisch inaktive und zwei optisch aktive Formen denkbar sind (siehe S. 56), sind bisher jedoch, außer der inaktiven Modifikation, nur von dem Alkohol VII die optisch aktiven Formen bekannt.

Der **primäre Pentylalkohol** (I., s. oben), welcher in geringer Menge im Fuselöl enthalten zu sein scheint (Wischnegradsky), entsteht in kleiner Menge bei der Gärung des Glycerins durch *Bacillus butylicus* (Fitz).

Gärungsamylalkohol: $C^5H^{12}O$ oder $C^5H^{11}.OH$.

Molekulargewicht: 88 (*88,096; O = 16*).

(In 100 Tln., C: 68,11; H: 13,72; O: 18,17.)

Syn.: *Alcohol amylicus*, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Isopentylalkohol, Fuselöl.

Geschichtliches. Der Gärungsamylalkohol wurde im unreinen Zustande bereits 1785 von Scheele dargestellt. Seine Zusammensetzung lehrte jedoch erst Dumas (1834) kennen; Cahours zeigte 1839 die Ähnlichkeit des Amylalkohols mit dem Äthylalkohol, welche durch die späteren Untersuchungen von Dumas und Staats (1840) und von anderen weiter nachgewiesen wurde. Das optische Verhalten des Gärungsamylalkohols studierte zunächst Biot und später besonders Pasteur (1855), Le Bel und Marckwald.

Der Gärungsamylalkohol bildet den Hauptbestandteil des Fuselöles, welches bei der Darstellung des Äthylalkohols, besonders aus Kartoffeln, als Nebenprodukt gewonnen wird. Geringe Mengen finden sich davon auch im Holzteeröl (Looft). Das ätherische Öl von *Anthemis nobilis* enthält den Angelikasäure- und Methylcrotonsäureäther des Gärungsamylalkohols (Köbig).

Zur Darstellung des Gärungsamylalkohols schüttelt man das rohe Fuselöl, welches gegen Ende der Rektifikation des aus Kartoffeln, Getreide, Melasse usw. gewonnenen Äthylalkohols als milchige Flüssigkeit übergeht, zur Entfernung des beigemengten Äthylalkohols, zunächst mit Kochsalzlösung, entwässert alsdann das abgeschiedene Öl mittels Chlorcalcium, unterwirft es schließlich der fraktionierten Destillation und fängt die bei 129 bis 131° siedenden Anteile auf.

Die Zusammensetzung der Fuselöle ist je nach dem Ursprung eine verschiedene; Kartoffelfuselöl enthält 6,85 Proz. N.-Propylalkohol, 24,4 Proz. Isobutylalkohol und 68,8 Proz. Amylalkohol, Kornfuselöl 3,7 Proz. N.-Propylalkohol, 15,7 Proz. Isobutylalkohol und 75,9 Proz. Amylalkohol. Beide Fuselölsorten enthalten außerdem noch geringe Mengen von Fettsäuren, Fettsäureäthern, Furfurol, Pyridinbasen usw. (Windisch).

Da der käufliche Amylalkohol meist kleine Mengen von Pyridin: C^5H^5N, enthält, so ist derselbe für forensisch-chemische Zwecke durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure hiervon zu befreien.

Eigenschaften. Der Gärungsamylalkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes, mit leuchtender, rußender Flamme brennendes Liquidum von durchdringendem, unangenehm fuselartigem Geruch und brennendem Geschmack. Eingeatmet, bewirken die Dämpfe desselben Hustenreiz, Kopfschmerz und Atmungsbeschwerden. Der Gärungsamylalkohol siedet bei 129 bis 131° und besitzt bei 15°

ein spez. Gew. von 0,8142. Bei — 102° bildet der Amylalkohol eine ölige Flüssigkeit, welche bei — 115° noch butterartig weich bleibt, jedoch bei — 134° zu einer harten, halb durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt. In Wasser ist der Amylalkohol nur wenig löslich, mit Alkohol und Äther aber in jedem Mengenverhältnis mischbar.

Der durch fraktionierte Destillation aus dem Fuselöl abgeschiedene Amylalkohol ist kein einheitliches Produkt. Je nach dem angewendeten Fuselöl dreht derselbe die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles bald schwächer, bald stärker nach links. Der überwiegende Hauptbestandteil des Gärungsamylalkohols ist meist der optisch inaktive, primäre α-Isoamylalkohol oder der Isopropyl-Äthylalkohol (d. h. Äthylalkohol: $CH^3—CH^2.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—$, ersetzt ist) oder das Isobutylcarbinol (Alkohol IV. obiger Zusammenstellung): $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2.OH$, welches bei 130° siedet und bei 20° ein spez. Gew. von 0,8104 besitzt. Diesem inaktiven Amylalkohol sind bald größere, bald kleinere Mengen eines optisch aktiven, linksdrehenden Amylalkohols beigemengt, welcher dem inaktiven Isobutylcarbinol im Siedepunkt, keineswegs aber im Geruch (siehe unten) und in der Konstitution nahesteht. Derselbe ist identisch mit der optisch aktiven Form des primären β-Isoamylalkohols (Alkohol VII. obiger Zusammenstellung): $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH—CH^2.OH$, welcher als Methyl-Äthyl-Äthylalkohol aufzufassen ist, d. h. als Äthylalkohol: $CH^3—CH^2.OH$, in dem je ein Atom Wasserstoff durch Methyl: CH^3, und durch Äthyl: C^2H^5, ersetzt ist.

Kartoffelfuselöl und Getreidefuselöl enthalten von dem optisch aktiven Methyl-Äthyl-Äthylalkohol 13,5 bis 22 Proz., Melassefuselöl dagegen 48 bis 58 Proz. (Marckwald).

Der inaktive primäre β-Isoamylalkohol (Alkohol VII. obiger Zusammenstellung) entsteht beim Behandeln von Tiglinaldehyd mit Eisen und Essigsäure. Derselbe liefert bei der Oxydation inaktive Methyl-Äthyl-Essigsäure.

Der optisch inaktive Bestandteil des Gärungsamylalkohols, das Isobutylcarbinol, liefert bei der Oxydation inaktiven Valeriansäurealdehyd und inaktive Valeriansäure (Isopropylessigsäure oder Isobutylameisensäure, siehe dort), der aktive linksdrehende Bestandteil dagegen neben Kohlensäureanhydrid optisch aktive, rechtsdrehende Valeriansäure (rechtsdrehende Methyl-Äthyl-Essigsäure, siehe dort).

Bei längerem Erhitzen oder bei der Destillation über festes Ätzkali verliert der Gärungsamylalkohol seine optische Aktivität, ohne jedoch dadurch eine bemerkbare chemische Veränderung zu erleiden.

Die vollständige Trennung des inaktiven Amylalkohols von dem optisch aktiven Amylalkohol ist schwierig. Pasteur benutzte zu ihrer Scheidung die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze der daraus dargestellten Amylschwefelsäuren, ohne jedoch hierdurch eine vollständige Trennung zu erzielen. Die Reindarstellung dieses linksdrehenden Amylalkohols ist erst W. Marckwald (1901) durch Überführung des zunächst an aktivem Alkohol möglichst angereicherten Gärungsamylalkohols in den sauren Ester der Metanitrophtalsäure: $C^6H^3(NO^2)\begin{matrix}CO.OC^5H^{11}\\CO.OH\end{matrix}$, und fraktionierte Kristallisation desselben gelungen.

Der Links-β-Isoamylalkohol unterscheidet sich von dem inaktiven α-Isoamylalkohol sehr durch den Geruch. Derselbe reizt nicht zum Husten. Er siedet bei 128° und besitzt bei 20° ein spez. Gew. von 0,816 . $d_{[D]} = -5{,}9°$. Erhitzt man ihn in Form des Natriumamylats einige Zeit auf 200°, so erhält man die aus gleichen Teilen + und — β-Isoamylalkohol bestehende inaktive Form. Aus letzterer kann durch Pilzaussaat Rechts-β-Isoamylalkohol gewonnen werden (Le Bel).

Außer jenem linksdrehenden Amylalkohol scheint in dem Gärungsamylalkohol bisweilen auch noch eine geringe Menge eines rechtsdrehenden Amylalkohols vorhanden zu sein, ferner scheint derselbe zuweilen auch kleine Quantitäten von primärem Normalpentylalkohol und von sekundärem α-Normalpentylalkohol (Alkohol I. und II. obiger Zusammenstellung) zu enthalten.

Die aus dem Gärungsamylalkohol dargestellten Verbindungen, welche man gewöhnlich schlechtweg als Amylverbindungen bezeichnet, sind naturgemäß ebenfalls keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemenge von Abkömmlingen der verschiedenen in dem Gärungsamylalkohol enthaltenen Amylalkohole.

Über die Bestimmung des Fuselöls im Branntwein s. S. 241.

Anwendung. Der Gärungsamylalkohol hat als Arzneimittel kaum Anwendung gefunden, dagegen wird derselbe benutzt zur Darstellung zusammengesetzter Amyläther (Fruchtessenzen) und der Valeriansäure, sowie zur Abscheidung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Analysen. Das rohe Fuselöl dient bisweilen auch als Brennmaterial zu Beleuchtungszwecken.

Tertiärer Amylalkohol: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C(OH)—CH^2—CH^3$.

Syn.: Amylenhydrat, Dimethyl-Äthyl-Carbinol, *Amylenum hydratum.*

Darstellung. In einem mit Glasstopfen verschließbaren Zylinder werden 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Vol. H^2SO^4 und H^2O) mit 1 Vol. Amylen (aus Amylalkohol, siehe S. 146) in einer Kältemischung 30 bis 40 Minuten lang geschüttelt. Hierauf trennt man das ungelöste, etwa die Hälfte betragende Amylen von der sauren Lösung, verdünnt letztere mit dem doppelten Volum Eiswasser und filtriert die Mischung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter. Die klare Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge neutralisiert und der Destillation unterworfen. Hierbei geht im Anfang im wesentlichen tertiärer Amylalkohol mit wenig Wasser über. Nach dem Entwässern mit geglühter Pottasche ist schließlich der Alkohol zu rektifizieren und sind hierbei die bei 99 bis 103° übergehenden Anteile zu sammeln.

Bei obigem Verfahren wird nur das Trimethyläthylen, welches in dem Amylen enthalten ist (siehe S. 146), von der Schwefelsäure zu Amylschwefelsäure gelöst:

$$\underset{\text{Trimethyläthylen}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C=CH—CH^3} + H^2SO^4 = \underset{\text{Amylschwefelsäure}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C(HSO^4)—CH^2—CH^3}$$

Letztere Verbindung zerfällt dann bei der Destillation mit Wasser in tertiären Amylalkohol und Schwefelsäure (Wischnegradsky):

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C(HSO^4)—CH^2—CH^3 + H^2O = H^2SO^4 + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C(OH)—CH^2—CH^3.$$

Eigenschaften. Der tertiäre Amylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, etwas an Campher und Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Er siedet bei 102° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,814. Bei — 12,5° erstarrt er zu einer kristallinischen Masse. In Wasser löst er sich im Verhältnis von 1:8. Bei der Oxydation wird Aceton, Essigsäure und Kohlensäure gebildet.

Prüfung. Die Reinheit des als Hypnoticum empfohlenen tertiären Amylalkohols ergibt sich durch den Geruch, die Flüchtigkeit, das spez. Gew., den Siedepunkt (nicht über 103°: gewöhnlicher Amylalkohol), den Erstarrungspunkt und die Löslichkeit in Wasser mit neutraler Reaktion (1:8). Frisch geglühte Pottasche zerfließe nicht beim Eintragen in den Alkohol. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) dürfen sich nach Zusatz von zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) innerhalb 10 Minuten nicht entfärben (Amylen usw.).

Wird ferner die wässerige Lösung des Amylenhydrats (1:20) mit etwas ammoniakalischer Silbernitratlösung 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so zeige sich keine Reduktion (Amylaldehyd).

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften werde der tertiäre Amylalkohol in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Amylenchloral: $CCl^3—CH<^{O.C^5H^{11}}_{OH}$, Chloralamylalkoholat, Dormiol, durch Zusammenbringen von 90 Tln. tertiärem Amylalkohol und 150 Tln. Chloral darstellbar, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24 bei 15°, welche leicht löslich ist in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser wird das Amylenchloral zunächst nicht gelöst, bei längerem Stehen tritt jedoch vollständige Lösung, ohne Zersetzung, ein. Ein weiterer Zusatz von Wasser bewirkt wieder eine Ausscheidung von Amylenchloral. Letzteres besitzt einen campherartigen Geruch, siedet unter Zersetzung bei 93° und erstarrt bei — 4,6° (Fuchs). Als Hypnoticum empfohlen.

Hexylalkohole: $C^6H^{13}.OH$.

(Caproylalkohole.)

Von den 17 theoretisch möglichen Hexylalkoholen (acht primäre, sechs sekundäre, drei tertiäre) sind bis jetzt nur wenige näher bekannt.

Der primäre Normalhexylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

kommt als Buttersäureäther: $C^3H^7—CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 204 bis 206°) vor in dem ätherischen Öle von *Heracleum giganteum* (Franchimont, Zincke), als Essigsäureäther: $CH^3—CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 168 bis 169°), in dem ätherischen Öle von *Heracleum sphondylium* (Mösslinger). Durch Erhitzen mit konzentrierter Ätzkalilösung kann der Hexylalkohol aus diesen Äthern abgeschieden und durch fraktionierte Destillation gereinigt werden.

Farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem, angenehm aromatischem Geruch. Siedepunkt 157 bis 158°, spez. Gew.: 0,819 bei 23°. Bei der Oxydation entsteht daraus normale Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$.

In dem Weinfuselöl (siehe S. 213) ist nach Faget ebenfalls ein primärer Hexylalkohol von nicht näher bekannter Konstitution enthalten (Gärungshexylalkohol oder Gärungscaproylalkohol), welcher daraus durch

fraktionierte Destillation gewonnen werden kann (Siedep. 150°). In dem ätherischen Öle von *Anthemis nobilis* ist der Angelicasäure- und Methylcrotonsäureäther eines ebenfalls primären, bei 152,5° siedenden, rechtsdrehenden Hexylalkohols enthalten: $\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2.OH$ (Köbig).

Heptylalkohol: $C^7H^{15}.OH$.
(Önanthalkohole.)

Von der Formel $C^7H^{15}.OH$ existieren der Theorie nach 39 Alkohole, darunter allein 17 primäre. Nur wenige hiervon sind jedoch bis jetzt bekannt.

Ein primärer Heptylalkohol unbekannter Konstitution findet sich als Önanthalkohol in dem Weinfuselöl (Faget). Derselbe siedet bei 165°.

Der primäre Normalheptylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

entsteht durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Önanthol, den Aldehyd der Önanthsäure, welche bei der trockenen Destillation des Rizinusöles gebildet wird (Bouis, Carlet). Derselbe siedet bei 175,5° und besitzt bei 16° ein spez. Gew. von 0,830.

Octylalkohole: $C^8H^{17}.OH$.
(Caprylalkohole.)

Die Zahl der theoretisch möglichen Alkohole $C^8H^{17}.OH$ beträgt 89.

Ein Octylalkohol nicht näher bekannter Konstitution kommt in dem Weinfuselöl vor (Faget). Der primäre Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

findet sich als zusammengesetzter Äther in einigen ätherischen Ölen. So enthält z. B. das Öl der Früchte von *Pastinaca sativa* nach Renesse fast nur Buttersäure-Octyläther: $C^3H^7—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 244 bis 245°); das Öl der Früchte von *Heracleum giganteum* nach Franchimont und Zincke neben Buttersäure-Hexyläther (siehe oben) Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208°); das Öl der Früchte von *Heracleum sphondylium* neben Essigsäure-Hexyläther (siehe oben) freien Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (Siedep. 190 bis 192°), Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208°), Capronsäure-Octyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 268 bis 271°) und Octyläther der Caprinsäure und Laurinsäure (Mösslinger).

Der primäre Normaloctylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 190 bis 192° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,830 bei 16°.

Ein sekundärer Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH(OH)—CH^3,$$

wird gewonnen bei der Destillation von Ricinusöl mit Ätzkali (Bouis).

Aromatisch, jedoch nicht angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 179,5° und dem spez. Gew. 0,823 bei 19°.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Nonyl- oder Pelargylalkoholen: $C^9H^{19}.OH$, und Decatyl-, Caprin- oder Rutylalkoholen: $C^{10}H^{21}.OH$, ist bisher nur der primäre Normal-Nonylalkohol in Gestalt von Estern im Apfelsinenschalenöl in der Natur aufgefunden (K. Stephan). Derselbe riecht ähnlich wie Citronellalkohol. Er siedet bei 98 bis 102° bei 12 mm Druck. Spez. Gew. 0,840 bei 15°. Ein primärer und ein sekundärer

Nonylalkohol unbekannter Konstitution soll im Kornfuselöl vorkommen (Hilger).

Alkohole von den Formeln $C^{11}H^{23}.OH$: Undecylalkohole; $C^{12}H^{25}.OH$: Laurylalkohole; $C^{13}H^{27}.OH$: Tridecyl- oder Cocylalkohole; $C^{14}H^{29}.OH$: Myrylalkohole, und $C^{15}H^{31}.OH$: Benylalkohole, sind bis jetzt meist nur in je einem Vertreter synthetisch dargestellt worden.

Laurylalkohol: $C^{12}H^{25}.OH$ (Lethal) und Myrylalkohol: $C^{14}H^{29}.OH$ (Methal), sind nach Heintz in Gestalt von zusammengesetzten Äthern der Laurinsäure und Myristicinsäure in dem Walrat enthalten (siehe dort). Ein vielleicht normaler Laurylalkohol: $C^{12}H^{25}.OH$, vom Schmelzp. 24 bis 26° findet sich als Palmitinsäure- und Stearinsäureäther im Öl von *Cascara sagrada* (Dohme, Engelhardt). Ein Tridecylalkohol: $C^{13}H^{27}.OH$, findet sich als Ester in dem Wachs der wildwachsenden Bananen; Schmelzp. 78° (Greshoff, Sack).

Ein Alkohol von der Formel $C^{15}H^{31}.OH$ scheint in der Pilzspezies *Lactarius piperatus* vorzukommen. Schmelzp. 36° (Bissinger).

Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$.
(Palmitylalkohol, Äthal.)

Der Cetylalkohol macht in Gestalt seines Äthers der Palmitinsäure, $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$ (Cetin oder Palmitinsäure-Cetyläther) den Hauptbestandteil des Walrats aus (Chevreul, Heintz). Kleine Mengen des Palmitinsäure-Cetyläthers finden sich in der Talgdrüse der Gänse und Enten (de Jonge); nach F. Röhmann handelt es sich jedoch um den bei 58,5° schmelzenden Stearylalkohol: $C^{18}H^{37}.OH$. Dagegen scheint Palmitinsäure-Cetyläther neben Stearinsäure-Cetyläther und anderen Stoffen in dem Bienenwachs vorzukommen (Eichel).

Zur Darstellung des Cetylalkohols kocht man den Walrat mit alkoholischer Kalilauge, wodurch derselbe in palmitinsaures Kalium: $C^{15}H^{31}—CO.OK$, und Cetylalkohol verwandelt wird:

$$C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33} + KOH = C^{15}H^{31}—CO.OK + C^{16}H^{33}.OH.$$

Nach der Verdünnung mit heißem Wasser, worin das palmitinsaure Kalium löslich, der Cetylalkohol aber unlöslich ist, wird der abgeschiedene Alkohol durch wiederholte Umkristallisation aus heißem Alkohol oder durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

Zweckmäßiger ist es, den verseiften Walrat in warme, überschüssige Chlorcalciumlösung zu gießen, den gebildeten Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, dann bei 50° zu trocknen und mit Äther zu extrahieren. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ist schließlich, wie oben angegeben, weiter zu reinigen.

Der Cetylalkohol bildet weiße, glänzende, in Wasser unlösliche, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 49,5° schmelzen und bei 344° fast ohne Zersetzung sieden. Bei 15 mm Druck siedet der Cetylalkohol bei 189,5°. Bei der Oxydation geht der Cetylalkohol in Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OH$, über. Letztere Säure wird auch gebildet beim Erhitzen eines innigen Gemisches aus 1 Tl. Cetylalkohol und 6 Tln. Natronkalk auf 220°:

$$C^{16}H^{33}.OH + NaOH = 4H + C^{16}H^{31}NaO^2.$$

Salpetersäure erzeugt in der Kälte Cetylnitrat: $C^{16}H^{33}.O.NO^2$, in der Wärme Pimelin-, Sebacin- und Korksäure.

Alkohole der Formel $C^{17}H^{35}.OH$ sind bis jetzt nicht bekannt. Ein Alkohol der Formel $C^{18}H^{37}.OH$: Stearylalkohol oder Stethal, findet sich

als zusammengesetzter Äther der Stearinsäure im Walrat und in dem Fett der Kokkelskörner (Heintz), sowie nach Röhmann in der Talgdrüse der Gänse und Enten (s. oben). Der durch Reduktion des Stearinsäurealdehyds dargestellte Octadecylalkohol schmilzt bei 59° (Krafft).

Ein Alkohol der Formel $C^{20}H^{41}.OH$ vom Schmelzp. 70° findet sich nach Ameseder in dem Dermoidcystenfett; ein Alkohol derselben Formel $C^{20}H^{41}.OH$ (Medicagol) soll auch in den Blättern von *Medicago sativa* vorkommen. Mikroskopische Kristalle vom Schmelzp. 80° (Etard). Ein Alkohol der Formel $C^{24}H^{49}.OH$: Carnaubylalkohol, vom Schmelzp. 68 bis 69° kommt als Ester im Carnaubawachs und im Wollfett (Darmstädter, Lifschütz), sowie im Bienenwachs (Schwalb) vor.

Von den noch kohlenstoffreicheren Gliedern der Alkoholreihe $C^nH^{2n+1}.OH$ sind vorläufig nur zwei näher bekannt, der Cerylalkohol: $C^{26}H^{53}.OH$, und der Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$.

Cerylalkohol: $C^{26}H^{53}.OH$.
(Cerotylalkohol.)

Der Cerylalkohol bildet als Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{26}H^{53}$, den Hauptbestandteil des chinesischen Wachses (Brodie), welches durch die Tätigkeit einer Coccusart an den jungen Trieben von *Fraxinus chinensis* abgesondert wird. Auch in dem Opiumwachs sind Äther des Cerylalkohols, der Palmitinsäure-Ceryläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{26}H^{53}$, und der Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{26}H^{53}$, enthalten (Hesse). Letzterer Äther findet sich auch im Wollschweiß (Buisine) und vielleicht auch im Wachs des Flachses (Cross, Bevan, Hoffmeister). Essigsäure-Ceryläther: $CH^3—CO.OC^{26}H^{53}$, kommt in den Blüten von *Tagetes glandulifera*, einer argentinischen Composite, vor (Hesse).

Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs ebenso dargestellt wie der Cetylalkohol aus dem Walrat (siehe oben).

Der Cerylalkohol ist eine wachsartige, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 79° schmilzt. Bei der Oxydation oder beim Erhitzen mit Natronkalk geht derselbe in Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$, über.

Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$.
(Myricylalkohol.)

Der Melissylalkohol kommt als zusammengesetzter Äther in einigen Wachsarten vor. So besteht z. B. der in heißem Alkohol unlösliche Teil des Bienenwachses, das Myricin, aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, gemengt mit Stearinsäure-Melissyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^{30}H^{61}$ (Brodie), ferner das Carnaubawachs (Wachs von *Copernicia cerifera*) nach Pieverling und Stürcke aus Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{30}H^{61}$, freiem Melissylalkohol, freier Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$, Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$, und anderen Stoffen (siehe oben). Freier Melissylalkohol findet sich im Lorbeerfett (Matthes).

Der Melissylalkohol wird aus seinen Äthern (Myricin) ebenso dargestellt, wie der Cetylalkohol aus dem Walrat.

Der Melissylalkohol bildet weiße, glänzende, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche, nadelförmige Kristalle, welche bei 88° schmelzen. Bei der Oxydation und bei dem Erhitzen mit Natronkalk geht der Melissylalkohol in Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$, über.

Psyllastearylalkohol: $C^{33}H^{67}.OH$, vom Schmelzp. 68 bis 70°, findet sich als Psyllasäureester: $C^{32}H^{65}—CO.OC^{33}H^{67}$, in dem von einer Blattlaus (*Psylla Alni*) produzierten Wachs (Sundwick).

Ein Alkohol der Formel $C^{50}H^{101}.OH$ (Tarchonylalkohol) soll sich in den Blättern des am Kap der guten Hoffnung wachsenden *Tarchonanthus camphoratus* finden. Schmelzp. 82° (Canzoneri, Spica).

2. Zweiatomige Alkohole, $C^nH^{2n}(OH)^2$ (Glycole.)

Die zweiatomigen Alkohole oder die Glycole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+2}O^2$ oder $C^nH^{2n}(OH)^2$. Die beiden Hydroxylgruppen, welche in den zweiatomigen Alkoholen enthalten sind, sind stets an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Zweiatomige Alkohole, welche die beiden Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, scheinen als solche nicht existenzfähig zu sein. So ist von den beiden Glycolen, die sich der Theorie nach von dem Äthan ableiten:

	I.	II.
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
|	|	|
CH^3	$CH^2.OH$	$CH{<}^{OH}_{OH}$
Äthan	Äthylenglycol	Äthylidenglycol

nur das erstere (I) isolierbar, wogegen das zweite (II) bei dem Versuche, es darzustellen, sofort unter Wasserabspaltung in Acetaldehyd übergeht. Der Acetaldehyd ist daher auch als das Anhydrid des Äthylidenglycols betrachtet worden.

Das Anfangsglied der Reihe der Glycole muß daher zwei Atome Kohlenstoff enthalten. Ein Methylenglycol: $CH^2(OH)^2$, existiert als solches nicht.

Die als solche nicht beständigen Glycole, welche die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, existieren jedoch in Gestalt ihrer Alkylderivate. Diese ätherartigen Verbindungen jener hypothetischen Glycole werden als Acetale bezeichnet, z. B. $CH^2(O.CH^3)^2$ Methylal, $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$ Acetal. Die Acetale entstehen durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. eines einatomigen Alkohols, unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O (s. dort).

Je nach der Stellung, welche die beiden Hydroxylgruppen zu den in den Glycolen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnehmen, unterscheidet man, ähnlich wie bei den einatomigen Alkoholen (vgl. S. 196 u. f.), zwischen primären, sekundären und tertiären Glycolen. Nimmt die eine der beiden Hydroxylgruppen eine primäre, die andere dagegen eine sekundäre oder tertiäre Stellung ein, so bezeichnet man ein solches Glycol als ein primär-sekundäres, bzw. primär-tertiäres, z. B.:

$CH^2.OH$ | CH^2 | $CH^2.OH$	CH^3 | $CH.OH$ | $CH^2.OH$	CH^3 | $CH.OH$ | $CH.OH$ | CH^3	CH^3 | CH^2 | $CH.OH$ | $CH^2.OH$	CH^3 CH^3 \ / $C.OH$ | $C.OH$ / \ CH^3 CH^3	CH^3 CH^3 \ / $C.OH$ | $CH^2.OH$
Zweifach-primäres	Primär-sekundäres	Sekundäres	Primär-sekundäres	Zweifach-tertiäres	Primär-tertiäres

Glycol.

Die zweifach-primären Glycole liefern bei der Oxydation zunächst eine einbasische und zweiatomige Säure, eine Alkoholsäure (siehe dort), welche bei weiterer Oxydation in eine zweibasische organische Säure übergeht, z. B.:

$CH^2.OH$ | $CH^2.OH$	$CH^2.OH$ | $CO.OH$	$CO.OH$ | $CO.OH$
Äthylenglycol;	Glycolsäure;	Oxalsäure.

Auch einzelne der primär-sekundären Glycole liefern bei vorsichtiger Oxydation zunächst einbasische und zweiatomige Alkoholsäuren, die ihrerseits jedoch bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt zerfallen, z. B.:

CH^3 | $CH.OH$ | $CH^2.OH$	CH^3 | $CH.OH$ | $CO.OH$	CH^3 | $CO.OH$ Essigsäure $H—CO.OH$
Propylenglycol;	Milchsäure;	Ameisensäure.

Die kohlenstoffreicheren primär-sekundären Glycole, ebenso wie die sekundären, tertiären und primär-tertiären Glycole überhaupt, zerfallen bei der Oxydation direkt leicht in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

Bildung und Darstellung der Glycole. Die Glycole scheinen nur vereinzelt in der Natur fertig gebildet vorzukommen. Behufs künstlicher Darstellung geht man gewöhnlich von den Dihalogensubstitutionsprodukten der Ethane[1]), den Alkylenbromiden, aus, indem man dieselben durch Einwirkung von Silberacetat in die entsprechenden Essigsäureäther verwandelt und letztere alsdann mittels Kaliumhydroxyd in Glycole überführt (Würtz), z. B.:

$$\underset{\beta\text{-Dibromäthan}}{C^2H^4Br^2} + 2\,\underset{\text{Silberacetat}}{C^2H^3AgO^2} = 2\,AgBr + \underset{\text{Essigsäure-Äthylenäther}}{C^2H^4(C^2H^3O^2)^2}$$

$$C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + 2\,KOH = \underset{\text{Äthylenglycol}}{C^2H^4(OH)^2} + \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{2\,C^2H^3KO^2}$$

An Stelle des Silberacetats läßt sich auch Kaliumacetat in verdünnt-alkoholischer Lösung verwenden. Direkt lassen sich die Alkylenbromide auch durch Kochen mit verdünnter wässeriger Kaliumcarbonatlösung oder durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd in Glycole verwandeln.

In geringer Menge werden Glycole gebildet bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder von Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung auf die Olefine: C^nH^{2n} (Wagner), z. B.:

$$C^2H^4 + H^2O^2 = C^2H^4(OH)^2$$
$$C^2H^4 + H^2O + O = C^2H^4(OH)^2.$$

[1]) Die beiden Halogenatome müssen jedoch an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein (vgl. S. 291).

Da die Olefine durch Einwirkung von wasserentziehenden Agentien aus den einatomigen Alkoholen entstehen (s. S. 142), so ist durch obige Reaktion ein Übergang von den einatomigen zu den zweiatomigen Alkoholen ermöglicht.

Einige zweifach-sekundäre Glycole entstehen bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur (Franke), z. B.:

$$3\,C^3H^7{-}CH{:}O + KOH = C^3H^7{-}CO.OK + \begin{matrix} C^3H^7{-}CH.OH \\ | \\ C^3H^7{-}CH.OH \end{matrix}$$

Isobutylaldehyd — Isobutters. Kalium — Octylenglycol.

Zweifach-tertiäre Glycole entstehen neben sekundären einatomigen Alkoholen bei der Reduktion der Ketone mit Natriumamalgam (Friedel), z. B.:

$$2\,(CH^3)^2CO + 2\,H = \begin{matrix} (CH^3)^2C.OH \\ | \\ (CH^3)^2C.OH \end{matrix}$$

Aceton — Hexylenglycol.

Die auf letztere Weise entstehenden, durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichneten Glycole werden Pinakone genannt.

Von den zweiatomigen Alkoholen sind verhältnismäßig nur wenige bekannt, obschon die Zahl der theoretisch möglichen Glycole noch eine ungleich größere ist als die der einatomigen Alkohole.

Es sind bis jetzt dargestellt:

Kohlenwasserstoffe		Glycole	
CH^4	Methan	—	
C^2H^6	Äthan	$C^2H^4(OH)^2$	Äthylenglycol
C^3H^8	Propan	$C^3H^6(OH)^2$	Propylenglycole
C^4H^{10}	Butan	$C^4H^8(OH)^2$	Butylenglycole
C^5H^{12}	Pentan	$C^5H^{10}(OH)^2$	Amylenglycole
C^6H^{14}	Hexan	$C^6H^{12}(OH)^2$	Hexylenglycole
C^7H^{16}	Heptan	—	
C^8H^{18}	Octan	$C^8H^{16}(OH)^2$	Octylenglycole

Eigenschaften. Die Glycole sind meist sirupdicke, unzersetzt destillierbare, süß schmeckende Flüssigkeiten, welche leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther löslich sind. Auch in Wasser lösen sich die Glycole, und zwar bis zu viel höherem Kohlenstoffgehalt hinauf, als dies bei den einatomigen Alkoholen der Fall ist. Die aus den Aldehyden und Ketonen in obiger Weise darstellbaren Glycole sind meist fest und kristallisierbar.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas gehen die Glycole in Chlorhydrine über, indem die eine der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^4(OH)^2 + HCl = C^2H^4\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + H^2O.$$

Äthylenglycol — Äthylenchlorhydrin.

Diese Chlorhydrine entstehen auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf die Olefine (s. S. 140). Durch Wasserstoff im *statu nascendi* gehen die Chlorhydrine in einatomige Alkohole, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in Glycole über.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid können die Chlorhydrine, ebenso wie die Glycole selbst, leicht in Dichlorsubstitutionsprodukte der Ethane verwandelt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylenchlorhydrin}}{C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}} + PCl^5 = \underset{\beta\text{-Dichloräthan.}}{C^2H^4Cl^2} + POCl^3 + HCl$$

Kaliumhydroxyd führt die Chlorhydrine in die Oxyde der zweiwertigen Alkoholradikale (Alkylenoxyde), die Glycoläther, über, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylenchlorhydrin}}{\begin{matrix}CH^2.Cl\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + KOH = \underset{\text{Äthylenoxyd.}}{\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!O} + KCl + H^2O$$

Die Alkylenoxyde, welche isomer mit den Aldehyden und in den kohlenstoffreicheren Vertretern auch mit den Ketonen sind, gehen durch Aufnahme von Wasser, und zwar zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, zum Teil erst bei 100°, wieder in Glycole über. Mit Chlorwasserstoff liefern sie Chlorhydrine; mit Wasserstoff im *statu nascendi* einatomige Alkohole; mit Ammoniak und Aminbasen direkte Additionsprodukte (siehe Cholin).

Bromwasserstoff führt die Glycole in Bromhydrine über, Jodwasserstoff veranlaßt dagegen tiefer greifende Zersetzungen.

Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien (Chlorzink, Schwefelsäure von 50 Proz.) gehen die Glycole unter Austritt von Wasser in Aldehyde oder Ketone über. Die aus den Pinakonen durch molekulare Umlagerung gebildeten Ketone werden Pinakoline genannt, z. B.:

$$\underset{\text{Pinakon}}{\begin{matrix}(CH^3)^2C.OH\\|\\(CH^3)^2C.OH\end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Pinakolin.}}{\begin{matrix}CH^3—CO\\|\\(CH^3)^3C\end{matrix}}$$

Die Glycole finden bis jetzt keine praktische Verwendung.

Das Äthylenglycol: $C^2H^4(OH)^2$, (Äthandiol), welches von den Glycolen am genauesten untersucht ist, wird am einfachsten in folgender Weise dargestellt: 188 g Äthylenbromid werden mit einer Lösung von 138 g Kaliumcarbonat in 1 Liter Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht (10 bis 20 Stunden), bis fast alles Äthylenbromid gelöst ist. Die Lösung wird alsdann bis zur starken Salzhaut eingedampft, das ausgeschiedene Bromkalium, im Verein mit der Flüssigkeit, mit absolutem Alkohol und etwas Äther versetzt, das vom Bromkalium abfiltrierte Liquidum durch Destillation von Alkohol und Äther befreit und der Rückstand schließlich im Ölbade bis zur Trockne destilliert. Das Destillat ist hierauf durch Rektifikation zu reinigen (Zeidler, Hüfner).

Das Äthylenglycol bildet eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von der Konsistenz eines dünnen Sirups, welche gleichzeitig süßlich und alkoholisch schmeckt. In Wasser und in Alkohol ist das Äthylenglycol in jedem Mengenverhältnis löslich, weniger löslich ist es in Äther. Dasselbe siedet bei 197 bis 197,5° und besitzt bei 0° ein spez. Gew. von 1,125. Es erstarrt bei starker Kälte kristallinisch, schmilzt jedoch schon bei — 17,4° wieder.

Natrium führt das Äthylenglycol je nach der Temperatur in Mono-, bezüglich Dinatriumglycol: $C^2H^4\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, $C^2H^4(ONa)^2$, über. Chlorwasserstoff bildet Äthylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ (Siedep. 130 bis 131°). Bei

der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Äthylenglycol Glycolsäure: $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$, und als Endprodukt Oxalsäure: $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$. Als Zwischenprodukte treten hierbei noch Glyoxal: $\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}$, und Glyoxylsäure: $\begin{matrix}COH\\|\\CO.OH\end{matrix}$, auf.

Wird das Äthylenglycol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so wird es unter Austritt von Wasser in Polyäthylenalkohole (Di-, Tri-, Tetra-, Hexaäthylenalkohole) verwandelt: $O<\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4.OH\end{matrix}$, Diäthylenalkohol; $O<\begin{matrix}C^2H^4.OH\\C^2H^4\\C^2H^4.OH\end{matrix}$, Triäthylenalkohol usw. Beim Erhitzen mit Chlorzink geht das Äthylenglycol in Acetaldehyd und Crotonaldehyd über.

α-Propylenglycol: $CH^3—CH(OH)—CH^2(OH)$, siedet bei 188°; β-Propylenglycol: $CH^2(OH)—CH^2—CH^2(OH)$, bei 216°; α-Butylenglycol: $CH^3—CH^2—CH(OH)—CH^2(OH)$, bei 191°; β-Butylenglycol: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CH^2.OH$, bei 207°; Isobutylenglycol: $(CH^3)^2 = C(OH)—CH^2(OH)$, bei 177°; Tetramethylenglycol: $CH^2.OH—CH^2—CH^2—CH^2.OH$, bei 204°; Pentamethylenglycol: $CH^2.OH—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH$, bei 162° (31 mm Druck); α-Isoamylenglycol: $(CH^3)^2 = CH—CH(OH)—CH^2(OH)$, bei 206°; β-Isoamylenglycol: $(CH^3)^2 = C(OH)—CH(OH)—CH^3$, bei 177°. Zu den Hexylenglycolen gehört das Pinakon (s. dort).

Isobutylenglycol: $C^4H^8(OH)^2$, bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gärung, daher das Vorkommen in einigen französischen Rotweinen; Siedep. 176 bis 178° (Henninger, Sanson).

Ein Glycol der Formel $C^{25}H^{50}(OH)^2$ findet sich als zusammengesetzter Äther im Carnaubawachs. Kristallpulver vom Schmelzp. 103,5° (Stürcke).

Coccerylglycol: $C^{30}H^{60}(OH)^2$, findet sich als Coccerin (Äther der Coccerinsäure: $C^{31}H^{62}O^3$) im Wachs der Cochenille. Kristallpulver vom Schmelzp. 101 bis 104° (Liebermann).

3. Dreiatomige Alkohole: $C^nH^{2n-1}(OH)^3$.
(Glycerine.)

Von den dreiatomigen Alkoholen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz dreier Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten [1]), ist bis jetzt nur einer eingehend untersucht, nämlich das Glycerin: $C^3H^5(OH)^3$, welches aufzufassen ist als Propan: C^3H^8, in dem drei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind. Entsprechend den zweiatomigen Alkoholen (siehe S. 291) sind auch bei den dreiatomigen Alkoholen die Hydroxylgruppen stets an drei verschiedene Kohlenstoffatome verteilt.

[1]) Als Trihydroxyderivate lassen sich auch die durch konstanten Siedepunkt ausgezeichneten Hydrate einiger einbasischen Säuren auffassen, welche als Orthosäuren bezeichnet werden, z. B. $H—CO.OH + H^2O$ oder $CH(OH)^3$: Orthoameisensäure; $CH^3—CO.OH + H^2O$ oder $CH^3—CH(OH)^3$: Orthoessigsäure (s. dort). Bei der Destillation im luftverdünnten Raume zerfallen diese Verbindungen in Wasser und Säure.

Glycerin: $C^3H^5(OH)^3$ oder $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$

Molekulargewicht: 92 (*92,064 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 39,10; H: 8,76; O: 52,14.)

Syn.: *Glycerinum*, Glycerinoxydhydrat, Lipyloxydhydrat, Ölsüß. Scheelesches Süß, Propantriol.

Geschichtliches. Das Glycerin wurde 1779 und 1784 von Scheele bei der Bereitung des Bleipflasters entdeckt und als Ölsüß bezeichnet. Den Namen Glycerin (von γλυκύς, süß) erhielt das Ölsüß durch Chevreul, welcher sich 1811 bis 1823 eingehend mit dem Studium der Fette beschäftigte. Später ist das Glycerin von Pelouze, Redtenbacher, Berthelot, Reboul, Wurtz und anderen näher untersucht worden. Die Entdeckung des Glycerins im Wein ist das Verdienst von Pasteur (1858).

Vorkommen. Das Glycerin findet sich nach M. Nicloux in sehr geringer Menge im Blute; in 100 ccm Hundeblut 1,9 bis 2,5, in 100 ccm Kaninchenblut 4,2 bis 4,5 mg. Auch im Pferde- und Rinderblut sind nach Tangl und Weisser ähnliche Mengen von Glycerin enthalten. In Verbindung mit den Säuren der Fettsäure- und Ölsäurereihe bildet das Glycerin, in Gestalt zusammengesetzter Äther, die natürlichen Fette des Pflanzen- und Tierreiches (siehe dort). In geringer Menge entsteht das Glycerin bei der alkoholischen Gärung, und kommt daher als normaler Bestandteil im Wein, im Bier und in anderen vergorenen, nicht destillierten, alkoholhaltigen Getränken vor (Pasteur).

Bildung und Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins dienen ausschließlich die pflanzlichen und tierischen Fette, welche bei der Behandlung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, sowie mit Bleioxyd, oder mit gespannten Wasserdämpfen einesteils in Glycerin, anderenteils in Fett- und Ölsäuren, bezüglich deren Salze, zerlegt werden.

Künstlich kann das Glycerin in einer ähnlichen Weise dargestellt werden wie die ein- und zweiatomigen Alkohole. Zu diesem Behufe führt man das Tribrompropan oder Glyceryltribromid: $C^3H^5Br^3$ (dargestellt durch direkte Vereinigung von Allylbromid: C^3H^5Br, mit Brom) durch Erhitzen mit Silberacetat zunächst in Essigsäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O.C^2H^3O)^3$, über und scheidet alsdann daraus das Glycerin mittels Kaliumhydroxyd ab (Würtz):

$$\underset{\text{Tribrompropan}}{C^3H^5Br^3} + 3\,\underset{\text{Silberacetat}}{C^2H^3AgO^2} = 3\,AgBr + \underset{\text{Essigsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O.C^2H^3O)^3}$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O.C^2H^3O)^3} + 3\,KOH = 3\,C^2H^3KO^2 + \underset{\text{Glycerin.}}{C^3H^5(OH)^3}$$

Glycerin entsteht ferner bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung (Wagner), durch Reduktion des Dioxyacetons: $CO(CH^2.OH)$ (Piloty), sowie durch Erhitzen von Trichlorpropan: $C^3H^5Cl^3$, mit Wasser (Friedel und Silva).

Die Hauptmenge des im Handel befindlichen Glycerins wird als Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation gewonnen.

Um den Talg oder das Palmöl (ein talgartiges Fett der Früchte von *Elaïs guineensis*, welche zu diesem Zwecke besonders Verwendung finden) in Glycerin und in Fettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Ölsäure) zu zerlegen, erhitzt man dieselben in Destillierblasen mittels überhitzten Wasserdampfes auf eine Temperatur von 288 bis 315°. Durch die vereinte Einwirkung des Wasserdampfes und der hohen Temperatur werden die Glycerinäther, aus welchen der Talg und das Palmöl bestehen, einesteils in Glycerin, anderenteils in freie Fettsäuren gespalten und beide Produkte mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, z. B.:

$$\underset{\text{Stearinsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Stearinsäure.}}{3\,C^{18}H^{36}O^2}$$

Das auf diese Weise erhaltene Destillat besteht aus wasserhaltigem Glycerin, auf welchem die gebildeten Fettsäuren, nach dem Erkalten, als feste Masse schwimmen. Letztere findet nach dem Auspressen (zunächst in der Kälte, dann bei etwa 40°) direkte Verwendung zur Kerzenfabrikation, wogegen das wasserhaltige Glycerin durch Eindampfen konzentriert und dann weiter gereinigt wird.

Die Zerlegung der Fette in Glycerin und Fettsäuren — Verseifung — findet zum Zwecke der Kerzen- und Glycerinfabrikation nicht allein durch gespannten Wasserdampf statt, sondern geschieht häufig auch unter Mitwirkung von Ätzkalk — Kalkverseifung —, oder von Schwefelsäure — Schwefelsäureverseifung —.

Zur Kalkverseifung werden die zu zerlegenden Fette mit Kalkmilch versetzt (aus 1 bis 2 Proz. Ätzkalk bereitet) und das Gemisch, welches sich in einem verschlossenen Kessel — Autoklaven — befindet, alsdann der Einwirkung von Wasserdampf von 182° (= 10 Atmosphären Druck) ausgesetzt. Auf diese Weise resultiert eine etwas kalkhaltige, wässerige Glycerinlösung, auf welcher die Fettsäuren im freiem Zustande, gemengt mit kleinen Mengen ihrer Calciumverbindungen — Kalkseifen — schwimmen. Die hierbei gebildeten Kalkseifen werden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, die man in einer dem angewendeten Kalk entsprechenden Menge zusetzt, zerlegt.

Um Talg usw. mittels der Schwefelsäureverseifung zu zerlegen, erhitzt man denselben nach Zusatz von 6 bis 12 Proz. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. in verbleiten, mit Rührwerk versehenen Kesseln 15 bis 20 Stunden lang auf 110 bis 115°. Nach dieser Behandlung mit Schwefelsäure erhitzt man noch längere Zeit mit Wasser, um die gebildeten ätherartigen Schwefelsäureverbindungen wieder zu zersetzen. Die so erhaltenen Fettsäuren werden durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen gereinigt. Die wässerige saure Glycerinlösung wird mit Kalkmilch gesättigt, nach Entfernung des hierdurch gebildeten Calciumsulfats eingedampft und durch Destillation gereinigt.

Bei diesem Verfahren vollziehen sich außer dem eigentlichen Verseifungsprozesse:

$$\underset{\text{Stearinsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3} + 2\,H^2O + H^2SO^4 = \underset{\text{Stearinsäure}}{3\,C^{18}H^{36}O^2} + \underset{\text{Glycerinsulfosäure}}{C^3H^5(OH)^2O.SO^3H}$$

noch andere Vorgänge, indem die Ölsäure durch die Einwirkung der Schwefelsäure und das darauf folgende Kochen mit Wasser zum Teil in Oxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^3$, und diese dann bei der Destillation teilweise in feste Isoölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, übergeht (siehe Ölsäure). Die Ausbeute an festen Säuren ist in diesem Falle daher größer als bei der Hochdruck-Wasserverseifung und der Kalkverseifung.

Auch durch Zusatz von ½ bis 1 Proz. Naphtalinsulfosäure, welche stark emulgierend wirkt, soll das mit 5 Proz. Wasser versetzte Fett durch 24stündiges Erhitzen in geschlossenen Gefäßen glatt gespalten werden.

In der Neuzeit wird zur Zerlegung der Fette auch das fettspaltende Ferment der Ricinussamen verwendet: fermentative Fettspaltung. Zu diesem Zwecke werden die Fette mit 6 bis 8 Proz. eines aus Ricinussamen hergestellten Extraktes, bei Gegenwart von etwa 40 Proz. Wasser und etwas Säure oder Mangansulfat, 48 Stunden bei 42° in inniger Berührung gelassen. Hierdurch soll eine Spaltung von 90 Proz. erzielt werden. Hierauf wird die Emulsion, unter Einblasen von Luft, auf 80 bis 85° erhitzt, alsdann mit 0,2 bis 0,3 Proz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch schließlich der Ruhe überlassen. Hierbei scheiden sich die Fettsäuren als wasserhelle Schicht ab, während das Glycerin sich in der darunter befindlichen wässerigen Flüssigkeit befindet.

Nicht unbeträchtliche Mengen von Rohglycerin liefern ferner die bei der Seifenfabrikation gewonnenen Unterlaugen (s. dort), welche zu diesem Zwecke mit Salzsäure neutralisiert, durch Eindampfen konzentriert und durch Auskristallisierenlassen möglichst von gelösten Salzen befreit werden.

Die Darstellung von Glycerin aus der Schlempe (s. S. 217) ist z. Z. noch in dem Versuchsstadium.

Die Reinigung des auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Rohglycerins[1]) ist eine verschiedene, je nach dem Grade der Reinheit, welchen das zu erzielende Produkt als raffiniertes, destilliertes oder kristallisiertes Glycerin erhalten soll.

Behufs Gewinnung von raffiniertem oder gereinigtem Glycerin (*Glycerinum depuratum*) entfernt man die in dem Rohglycerin enthaltenen Salze möglichst durch Ausfällen auf chemischem Wege (Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, Kalk durch Oxalsäure usw.), entfärbt alsdann mittels Knochenkohle und konzentriert schließlich im Vakuum.

Zur Darstellung von destilliertem oder reinem Glycerin (*Glycerinum purum*) wird das Rohglycerin zunächst bei möglichst niedriger Temperatur bis zum spez. Gew. 1,15 eingedampft, alsdann mittels eines durchstreichenden Dampfstromes so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer reagieren, und schließlich unter fortwährendem Einleiten gespannter Wasserdämpfe bei 175 bis 180° der Destillation unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillierende Glycerin wird hierauf in einem System von Kondensatoren, welche je mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, durch fraktionierte Abkühlung verdichtet. Hierdurch gelingt es, in dem ersten Kondensator ein wasserarmes Glycerin zu verdichten, während sich in dem folgenden nur Wasser mit wenig Glycerin und schließlich beinahe reines Wasser ansammelt.

Besitzt das auf diese Weise gewonnene Glycerin noch nicht genügende Reinheit, so wird es in gleicher Weise einer nochmaligen Rektifikation unterworfen.

Durch Evakuierung des Destillationsapparates und der Kondensatoren gelingt es, unter obigen Bedingungen als erstes Destillat ein nahezu wasserfreies Glycerin: Dynamitglycerin, zu gewinnen.

Das reinste Glycerin des Handels wird durch Kristallisation des bereits durch Destillation gereinigten Produktes gewonnen (*Glycerinum crystalli-*

[1]) Das Rohglycerin bildet je nach der Konzentration ein mehr oder minder dickflüssiges, gelb bis braun gefärbtes Liquidum, welches wechselnde Mengen anorganischer Salze, Fett, Fettsäuren usw. enthält.

satum s. purissimum). Um das Glycerin in den kristallisierten Zustand überzuführen, versetzt man das in Blechgefäßen befindliche, möglichst wasserfreie Produkt bei 0° mit einer Spur kristallisierten Glycerins und überläßt es einige Zeit der Ruhe. Je nach der Konzentration und der Reinheit des angewendeten Glycerins erstarrt allmählich die ganze Menge desselben oder nur ein Teil davon. Findet keine weitere Vermehrung der Glycerinkristalle statt, so werden dieselben aus den Kristallisationsgefäßen herausgenommen, zerkleinert, alsdann mittels der Zentrifuge abgeschleudert und schließlich geschmolzen.

Eigenschaften. Das Glycerin bildet einen farblosen, geruchlosen, dickflüssigen Sirup von rein süßem Geschmack. Bei rascher Abkühlung kristallisiert das Glycerin nicht, sondern bildet selbst bei — 40° nur eine gummiartige Masse. Läßt man es dagegen in genügend entwässertem Zustande längere Zeit bei 0° stehen, so setzt es unter Umständen, die sich nicht immer beliebig hervorrufen lassen, Kristalle ab, welche ihrerseits dann imstande sind, größere Mengen von Glycerin bei 0° zur Kristallisation zu bringen (vgl. oben). Die Glycerinkristalle gehören dem rhombischen Systeme an. An der Luft ziehen dieselben mit großer Begierde Wasser an und schmelzen allmählich infolgedessen. Erwärmt, schmelzen die Glycerinkristalle nach Nitsche bei 20 bis 21°, nach Henninger bei 17°, und liefern ein flüssiges Glycerin vom spez. Gew. 1,262. Im feuchten Zustande liegt der Schmelzpunkt der Glycerinkristalle wesentlich niedriger.

Das spez. Gew. des flüssigen, gewöhnlichen Glycerins ist (vermutlich infolge eines sehr geringen Wassergehaltes und einer hierdurch bedingten Volumkontraktion) etwas höher als das des geschmolzenen, wasserfreien Glycerins, es beträgt bei 10° 1,270, bei 15° 1,267, bei 20° 1,264. Der Siedepunkt des Glycerins liegt bei 290°; trotzdem verdampft es schon bei 100° und selbst noch niedrigeren Temperaturen in merklicher Menge. In offenen Gefäßen erhitzt, fängt das wasserfreie Glycerin etwa bei 150° Feuer und verbrennt mit blauer, nur wenig leuchtender Flamme.

Im luftleeren oder im luftverdünnten Raume ist das Glycerin unzersetzt destillierbar (Siedep. 179,5° bei 12,5 mm, 210° bei 50 mm Druck); im lufterfüllten Raume findet dagegen teilweise Zersetzung statt unter Bildung von Acroleïn: C^3H^4O, und Polyglycerinen. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Glycerin leicht und ohne Zersetzung, namentlich wenn dieselben im gespannten Zustande zur Anwendung kommen.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich das Glycerin in jedem Mengenverhältnis, in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin usw. ist es dagegen nicht löslich. Das Lösungsvermögen des Glycerins ist im allgemeinen dem des Wassers ähnlich. Bei einigen anorganischen Salzen wird die Zersetzbarkeit derselben durch die Gegenwart von Glycerin beeinflußt; z. B. werden Wismutverbindungen nicht durch Wasser gefällt, wenn sie zuvor mit Glycerin vermischt sind. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es, namentlich im wasserfreien Zu-

stande, jedoch nur sehr langsam als Lösungsmittel, etwas rascher bei längerem Erwärmen mit den zu lösenden Stoffen. Derartige in der Wärme gesättigte Glycerinlösungen enthalten nach dem Abkühlen von einzelnen Salzen häufig größere Mengen in Lösung, als von Wasser bei der gleichen Temperatur davon aufgenommen werden. Auch Gase werden von dem Glycerin in reichlicher Menge gelöst, und sind diese Lösungen häufig haltbarer als die in Wasser, z. B. von SO^2, HCN, H^2S.

Konzentrierte Schwefelsäure mischt sich mit dem Glycerin unter starker Erwärmung und Bildung der einbasischen, leicht zersetzlichen Glycerinschwefelsäure: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.SO^3H\end{cases}$.

Salpetersäure führt, je nach der Konzentration und den obwaltenden Bedingungen, das Glycerin in Glycerinaldehyd: $CH^2(OH)—CH(OH)—CH:O$, Dioxyaceton: $CH^2.OH—CO—CH^2.OH$, in Glycerinsäure: $CH^2(OH)—CH(OH)—CO.OH$, oder in Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin): $C^3H^5(O.NO^2)^3$, über (siehe dort). Von diesen Verbindungen ist der Glycerinaldehyd und das Dioxyaceton bisher in reinem Zustande nicht bekannt.

Beim Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin wird salpetrigsaurer Glycerinäther: $C^3H^5(O.NO)^3$, gebildet. Letzterer bildet eine farblose, unter dem Hammer nicht explodierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,291 bei 10°, die bei 150 bis 154° siedet.

Behandelt man das Glycerin mit Chlorwasserstoff, so werden je nach den obwaltenden Bedingungen eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt und α-Glycerinmonochlorhydrin: $CH^2(OH)—CH(OH)—CH^2Cl$ (Siedep.: 213°) und α-Glycerindichlorhydrin: $CH^2Cl—CH(OH)—CH^2Cl$ (Siedep.: 174°) gebildet. Kaliumhydroxyd verwandelt beide Chlorhydrine in Epichlorhydrin: $CH^2—CH—CH^2Cl$ (Siedep.: 118 bis 119°). Die mit jenen

α-Chlorhydrinen isomeren β-Chlorhydrine werden aus dem Allylalkohol dargestellt, und zwar das β-Glycerinchlorhydrin: $CH^2(OH)—CH.Cl—CH^2(OH)$, vom Siedep. 230°, durch Addition von unterchloriger Säure; das β-Glycerindichlorhydrin: $CH^2(OH)—CH.Cl—CH^2.Cl$, vom Siedep. 182 bis 183° durch Addition von Chlor. Um auch die dritte Hydroxylgruppe im Glycerin durch Chlor zu ersetzen und letzteres hierdurch in Trichlorhydrin oder Trichlorpropan: $C^3H^5Cl^3$ (Siedep.: 158°) zu verwandeln, ist es erforderlich, das Monochlor- oder Dichlorhydrin der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen.

Bromwasserstoff und Bromphosphor erzeugen aus Glycerin die den Chlorhydrinen entsprechenden Glycerinbromhydrine. Anders ist dagegen die Wirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphor, welche, infolge der Unbeständigkeit der Jodhydrine, je nach den obwaltenden Bedingungen das Glycerin in Isopropyljodid: C^3H^7J, oder in Allyljodid: C^3H^5J, überführen (siehe unter Allyljodid).

Glycerindijodhydrin: $C^3H^5J^2.OH$, findet als Jothion arzneiliche Verwendung (äußerlich). Gelbe, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,4 bis 2,5, schwer löslich in Wasser (1 : 80), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Vaseline und fetten Ölen (Bayer u. Co.).

Metaphosphorsäure führt das Glycerin in die zweibasische, sirupartige Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\begin{cases}O.PO^3H^2\\(OH)^2\end{cases}$, über (s. dort).

Wird das Glycerin mit wasserentziehenden Agentien, wie mit Phosphorsäureanhydrid, saurem Kaliumsulfat, Borsäure usw., erhitzt, so geht es in Acroleïn: C^3H^4O, über, eine farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen und die Nase heftig angreifendem Geruche:

$$C^3H^5(OH)^3 = C^3H^4O + 2\,H^2O.$$

Mit den organischen Säuren der Fettsäurereihe bildet das Glycerin beim Erhitzen zusammengesetzte Glycerinäther — Glyceride —, indem unter Abspaltung von Wasser die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Säureradikale ersetzt werden. Die Zahl der durch Säureradikale ersetzten Hydroxylwasserstoffatome ist eine um so größere, je größer die auf das Glycerin einwirkende Säuremenge und je höher die Temperatur während der Einwirkung ist. So liefert z. B. die Essigsäure beim Erhitzen mit Glycerin Mono-, Di- und Triacetin, je nachdem die Temperatur während der Einwirkung 100°, 200° oder 250° beträgt:

$C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases}$	$C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\OH\end{cases}$	$C^3H^5\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}$
Monoacetin	Diacetin	Triacetin
nicht unzersetzt flüchtig	Siedep. 280°	Siedep. 268°.

Die Glyceride der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure und der Stearinsäure, sowie die der Ölsäure bilden die Hauptmasse der pflanzlichen und tierischen Fette (siehe dort).

Chlor, in wässerige Glycerinlösung geleitet, bildet, neben anderen Verbindungen, Glycerinsäure: $CH^2(OH)—CH(OH)—CO.OH$. Diese Säure entsteht, neben CO^2 und Bromoform, auch beim Erhitzen von Glycerin mit Brom und Wasser. Wird Glycerin mit Brom allein erhitzt, so entstehen HBr, Acroleïn: C^3H^4O, Dibromhydrin: $C^3H^6Br^2O$, und Bromessigsäure: $CH^2Br—CO.OH$. Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° entstehen H^2S, CO^2, Äthylen: C^2H^4, Allylmercaptan: $C^3H^5.SH$, und Diallylhexasulfid: $(C^3H^5S^3)^2$.

Natrium wirkt auf vollkommen entwässertes Glycerin in der Kälte nicht ein, erwärmt man aber das Gemisch, so ist die Einwirkung eine so heftige, daß das Glycerin unter Entwickelung von Acroleïn verkohlt. Natriumamalgam verwandelt beim Erwärmen das Glycerin in eine gummiartige Masse, welche beim Übergießen mit Alkohol die kristallinische Verbindung $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases} + C^2H^5.OH$ abscheidet, die ihrerseits bei 100° Natriumglycerat: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases}$, als eine weiße, hygroskopische Masse liefert. Die Verbindung $C^3H^5(OH)^2ONa + C^2H^5.OH$ entsteht auch auf Zusatz von Glycerin zu einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol.

Schmelzendes Ätzkali verwandelt das Glycerin, unter Entwickelung von Wasserstoff, in Kaliumacetat und Kaliumformiat.

Kaliumpermanganat erzeugt in schwach alkalischer Glycerinlösung Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Propionsäure und wenig Tartronsäure, bei starkem Alkaliüberschuß entsteht nur Oxalsäure (siehe S. 255). Silberoxyd bildet in alkalischer Lösung Glycolsäure und Ameisensäure, während Chromsäure, sowie Braunstein und Schwefelsäure das Glycerin zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydieren. Quecksilberoxyd erzeugt bei Gegenwart von Barythydrat Glycerinsäure (siehe dort).

Verschiedene Metalloxyde, wie Calcium-, Baryum-, Blei- und Kupferoxyd lösen sich in dem Glycerin auf, und zwar, wie es scheint, unter Erzeugung

chemischer Verbindungen. Mischt man z. B. 6 ccm verdünntes Glycerin (5 Vol. reines Glycerin, 2 Vol. Wasser) mit 50 g Bleiglätte, so erhält man eine Masse, die schon nach kurzer Zeit eine große Festigkeit erlangt, und daher als Kitt — Glycerinkitt — verwendet werden kann. Der Erhärtungsprozeß beruht auf der Bildung von Bleiglycerid: $C^3H^6Pb.O^3$.

Durch Lösen von 5 g Kupferhydroxyd, 3 g Ätznatron, 3 g Glycerin in 15 g Wasser, Zufügen von 50 ccm Alkohol von 90 Proz. und Überschichten des filtrierten Liquidums mit Alkohol, resultieren lasurblaue Nadeln, $(C^3H^5O^3CuNa)^2 + C^2H^5.OH + 9H^2O$ (Bullnheimer).

Wird das Glycerin (300 Tle.) mit Chlorcalcium (45 Tle.) der Destillation unterworfen, so wird neben Phenol: $C^6H^5.OH$, Glycerinäther: $(C^3H^5)^2O^3$, als eine farblose, bei 171 bis 172° siedende Flüssigkeit gebildet (Linnemann und Zotta). Bei der Destillation mit Salmiak in einer Ammoniakatmosphäre entsteht neben anderen Verbindungen Glycolin: $C^6H^8N^2$ (Dimethylpyrazin), eine pyridinartig riechende, bei 153° siedende, stark basische Flüssigkeit (Stöhr).

Bleibt eine wässerige Glycerinlösung längere Zeit mit Hefe bei 20 bis 30° in Berührung, so bilden sich beträchtliche Mengen von Propionsäure neben Ameisensäure und Essigsäure. Auch durch Spaltpilze (Familie der Schizomyceten) wird eine wässerige Glycerinlösung (1 : 20) bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Ammoniaksalzen bei einer Temperatur von 40° in lebhafte Gärung versetzt. Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff wird hierbei Normalbutylalkohol (siehe S. 282) neben Trimethylenglycol, Normalbuttersäure, Capronsäure und wahrscheinlich Milchsäure gebildet (Fitz, Freund).

Erkennung. Das Glycerin kennzeichnet sich durch die sirupartige Beschaffenheit, den süßen Geschmack, die Überführbarkeit in das stark explosible Nitroglycerin und die Acroleïnbildung (siehe oben). Borax mit Glycerinlösung befeuchtet oder damit eingedampft und dann in die Flamme gebracht, ruft eine Grünfärbung hervor. Über die Glycerinreaktion siehe Phenol.

Anwendung. Das Glycerin findet infolge seiner Beständigkeit, seiner Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu verdampfen, und seines angenehm süßen Geschmackes zu den verschiedenartigsten Zwecken eine ausgedehnte Verwendung. So dient z. B. das Rohglycerin als Zusatz zur Füllung der Gasuhren, zur Schlichte, zur Buchdruckerschwärze; das gereinigte Glycerin zum Schmieren von Maschinenteilen, zum Konservieren anatomischer Präparate; das reine Glycerin als Zusatz zu Likören, Punsch, Limonade, Wein, Bier, Mostrich, Schnupftabak usw. Seine Anwendung in der Medizin und in der Kosmetik verdankt das Glycerin der Eigenschaft, die Haut weich und geschmeidig zu erhalten. Die bei weitem größten Mengen des reinen Glycerins dienen zur Darstellung von Nitroglycerin.

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Glycerins, welches zu arzneilichen Zwecken nur in Gestalt des destillierten oder kristallisierten Produktes Verwendung finden sollte, ergibt sich durch folgende Merkmale:

Es sei eine farb- und geruchlose (auch beim Erwärmen im Wasserbade), rein süß, nicht kratzend schmeckende, sirupartige Flüssigkeit, welche, mit 2 Tln. Wasser verdünnt, empfindliches blaues und rotes Lackmuspapier

durchaus nicht verändert. Werden 5 ccm Glycerin in einem Porzellanschälchen bis zum Sieden erhitzt und angezündet, so verbrenne es vollständig bis auf einen braunschwarzen Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet.

In Wasser, in Alkohol und in einem Gemisch aus 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther sei das Glycerin in jedem Mengenverhältnisse klar löslich: Gummi, Salze usw.

Das spez. Gew. guten, käuflichen Glycerins ist bei 17,5° nicht niedriger als 1,236, entsprechend einem Wassergehalte von 10 Proz.; nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* soll das spez. Gew. des Glycerins 1,225 bis 1,235 betragen, entsprechend einem Wassergehalt von 10 bis 14 Proz.

Spezifische Gewichte wässeriger Glycerinlösungen nach Strohmer bei 17,5° C.

Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.
100	1,262	87	1,228	74	1,193	61	1,154
99	1,259	86	1,226	73	1,190	60	1,151
98	1,257	85	1,223	72	1,188	59	1,149
97	1,254	84	1,220	71	1,185	58	1,146
96	1,252	83	1,218	70	1,182	57	1,144
95	1,249	82	1,215	69	1,179	56	1,142
94	1,246	81	1,213	68	1,176	55	1,140
93	1,244	80	1,210	67	1,173	54	1,137
92	1,241	79	1,207	66	1,170	53	1,135
91	1,239	78	1,204	65	1,167	52	1,133
90	1,236	77	1,202	64	1,163	51	1,130
89	1,233	76	1,199	63	1,160	50	1,128
88	1,231	75	1,196	62	1,157		

Spezifische Gewichte wässeriger Glycerinlösungen nach Lenz bei 12 bis 14° C.

Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.	Proz. Glycerin	Spez. Gew.
100	1,269	74	1,199	48	1,126	24	1,060
98	1,263	72	1,194	46	1,121	22	1,055
96	1,258	70	1,189	44	1,115	20	1,049
94	1,253	68	1,183	42	1,110	18	1,044
92	1,248	66	1,176	40	1,104	16	1,039
90	1,242	64	1,170	38	1,099	14	1,034
88	1,237	62	1,164	36	1,093	12	1,029
86	1,232	60	1,158	34	1,088	10	1,024
84	1,226	58	1,153	32	1,082	8	1,019
82	1,221	56	1,148	30	1,077	6	1,014
80	1,215	54	1,143	28	1,071	4	1,009
78	1,210	52	1,137	26	1,066	2	1,005
76	1,204	50	1,132				

Das mit 5 Tln. destillierten Wassers verdünnte Glycerin werde weder durch Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbaryumlösung:

Sulfate —, noch durch Ammoniumoxalat: Calciumverbindungen —, noch durch Chlorcalciumlösung: Oxalsäure — getrübt.

Metalle (Blei). Mit dem drei- bis vierfachen Volumen guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, oder, nach der Verdünnung mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, zeige das Glycerin weder Trübung noch Färbung. Ebensowenig werde es durch Zusatz von Schwefelammonium verändert.

Arsen. 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Bettendorfschem Reagens gemischt, zeige nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung.

Zucker. Das Glycerin (2 ccm) mische sich bei sorgfältiger Abkühlung ohne Gelb- oder Braunfärbung mit einem gleichen Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die Anwesenheit von Zucker würde sich in dem Glycerin schon durch das Hinterlassen von Kohle zu erkennen geben, wenn dasselbe behufs Prüfung auf seine Flüchtigkeit in einem Porzellanschälchen (s. oben) erhitzt wird.

Traubenzucker. Erwärmt man 1 ccm Glycerin gelinde mit einem gleichen Volum offizineller Kalilauge, so erleide es keine Veränderung, ist das Präparat aber traubenzuckerhaltig, so tritt Gelb- oder Braunfärbung ein. Auch mache sich hierbei weder ein leimartiger Geruch, noch ein Ammoniakgeruch bemerkbar. Fügt man der alkalischen Mischung etwas Fehlingsche Kupferlösung (siehe unter Traubenzucker) zu und erwärmt noch einige Zeit im Wasserbade, so findet bei Anwesenheit von Traubenzucker eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul statt.

Buttersäure. Die Anwesenheit von freier Buttersäure macht sich in dem Glycerin bemerkbar, einesteils durch die saure Reaktion desselben, anderenteils durch den unangenehmen, ranzigen Geruch, welcher hervortritt, wenn 2 ccm des Präparates in einem Reagensglase nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure erwärmt werden. Werden 2 ccm Glycerin mit 1 ccm offizineller Kalilauge erwärmt und wird das Gemisch alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so trete ebenfalls kein ranziger Geruch auf: Glycerinbutyrat.

Acroleïn. Behufs Nachweises von Acroleïn, welches als Zersetzungsprodukt des Glycerins (vergleiche oben) häufig in letzterem vorhanden ist, mische man dasselbe mit einem gleichen Volum ammoniakalischer Silberlösung (Lösung von Silbernitrat in Wasser 1 : 100, mit Salmiakgeist tropfenweise bis zur Klärung versetzt) und lasse das Gemisch eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es mache sich weder Bräunung noch Schwärzung bemerkbar. Bei längerem Stehen wirkt auch das Glycerin reduzierend auf die Silberlösung ein.

Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV.* ist die Prüfung des Glycerins auf Acroleïn in folgender Weise auszuführen: 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3 gemischt, wird im Wasserbade bis auf 60° erhitzt und hierauf sofort mit drei Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb fünf Minuten soll sich dann in dieser Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Abscheidung zeigen.

Quantitative Bestimmung des Glycerins.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins sind zahlreiche Methoden empfohlen, die jedoch zum Teil mit gewissen Fehlerquellen behaftet sind (s. Wein). Zu den häufiger angewendeten Glycerinbestimmungsmethoden zählt das Verfahren von Benedikt, Zsigmondy (Überführung in Oxalsäure durch Kaliumpermanganat, s. S. 255), das von Hehner (Überführung in CO^2 durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Zeitschr. f. analyt.

Chem. 27, 518), das von Benedikt, Cantor (Überführung in Triacetin, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 357), das von Zeisel, Fanto (Überführung in Isopropyljodid, Zeitschr. f. analyt. Chem. 42, 549) und das im Nachstehenden beschriebene der direkten Wägung von Shukoff, Schestakoff:

Besitzt die zu analysierende, nicht mehr als 1 g Glycerin enthaltende Lösung (Rohglycerin usw.) alkalische Reaktion, so werde dieselbe mit Schwefelsäure schwach angesäuert, eine etwa entstehende Ausscheidung abfiltriert und hierauf mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Sauer reagierende Flüssigkeiten sind mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch zu machen. Die derartig vorbereiteten Lösungen sind alsdann bei einer, 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sirupdicke einzudampfen. Lösungen, welche beim Eindampfen Salze ausscheiden (z. B. Seifenunterlaugen), sind bis zur breiartigen Konsistenz einzuengen. Die eingedampften Flüssigkeiten sind hierauf mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat innig zu vermischen und ist die fast trockene, pulverförmige Masse alsdann in die Papierhülle des Soxhletschen Extraktionsapparates (s. Milch) einzufüllen. Das Kölbchen und der Kühler sind zweckmäßig eingeschliffen mit dem Extraktionsapparat zu verbinden. Die Extraktion geschieht mit trockenem Aceton, welches zuvor mit geglühter Pottasche entwässert und dann destilliert ist. Mit letzterem kann nötigenfalls das Schälchen, in welchem die zum Sirup eingedampfte Lösung mit dem Natriumsulfat vermischt ist, nachgespült und die Flüssigkeit dann in die Papierhülse eingegossen werden. Die Extraktion ist fünf bis sechs Stunden lang auszuführen.

Sollte das nach dem Abdestillieren des Acetons im Kölbchen zurückbleibende Glycerin auf der Oberfläche Fetttröpfchen enthalten, so sind diese durch Abspülen mit leicht flüchtigem Petroleumäther zu entfernen. Das restierende Glycerin ist zunächst vier bis fünf Stunden lang bei 75 bis 80°, hierauf noch eine Stunde lang bei 90 bis 95° zu trocknen und schließlich, nach dem Erkalten im Exsikkator, gut mit einem Uhrglas bedeckt, zu wägen.

Zur Bestimmung des Glycerins in den Fluidextrakten dampfe man 10 g davon bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur auf die Hälfte ein, löse den Rückstand in 50 ccm Wasser und füge unter Umrühren tropfenweise so lange Bleiessig zu, bis keine Fällung mehr erfolgt. Nach dem Absetzen filtriere man den Niederschlag ab und wasche ihn mit Wasser aus. Das Filtrat versetze man hierauf zur Abscheidung des Bleies mit wenig verdünnter Schwefelsäure und alsdann mit so viel Phosphorwolframsäurelösung, als hierdurch noch eine Fällung eintritt. Nach dem Absetzen filtriere man, wasche den Niederschlag mit Wasser aus, mache das Filtrat mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch, dampfe dasselbe bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz ein und extrahiere schließlich, nach Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat, das Glycerin mit Aceton (s. oben).

Das nach obigen Angaben isolierte Glycerin kann nötigenfalls noch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Oxalsäure übergeführt und deren Menge dann durch Titration ermittelt werden (s. S. 255).

Über die Bestimmung des Glycerins im Wein s. S. 254, im Bier s. S. 271, in den Fetten und Seifen s. dort.

Boroglycerid: $C^3H^5.BO^3$ (?), welches als Antisepticum empfohlen wird, kann erhalten werden durch Erhitzen von 104 Tln. reinen Glycerins auf 150° und allmähliches Eintragen von 62 Tln. gepulverter Borsäure. Die Darstellung ist beendet, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht verliert, bzw. letzteres 100 Tle. beträgt. Die heiße Masse ist alsdann auf eine Porzellan- oder Metallplatte auszugießen. Bernsteinfarbige, hygroskopische

Masse von glänzendem Bruch, leicht löslich in warmem Wasser, weniger löslich in kaltem Wasser (1 : 12) und in Alkohol (1 : 5). Durch Zusammenschmelzen dieses festen Boroglycerids mit einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin entsteht ein auch in der Kälte flüssiges Liquidum.

Natriumglycerylborat wird erhalten, wenn man ein Gemisch aus 100 Tln. entwässertem, gepulvertem Borax mit 150 Tln. Glycerin so lange auf etwa 150° erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte zu einer farblosen, durchsichtigen Perle erstarrt. Die Masse ist hierauf auf eine Porzellan- oder Metallplatte auszugießen und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Leicht lösliche, antiseptisch wirkende Masse.

Die Homologen des Glycerins, welche, entsprechend der Synthese des Glycerins, aus den Trihalogensubstitutionsprodukten der Ethane dargestellt werden können, bilden sirupartige, süß schmeckende, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeiten, z. B. das Butenylglycerin: $C^4H^7(OH)^3$, das Amylglycerin: $C^5H^9(OH)^3$, das Hexylglycerin: $C^6H^{11}(OH)^3$, usw.

4. Vieratomige Alkohole: $C^nH^{2n-2}(OH)^4$.

Von vieratomigen Alkoholen, die sich von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz von vier Atomen Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ableiten, sind mehrere bekannt, von denen der Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$, der wichtigste ist.

Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$ oder $CH^2.OH—CH.OH—CH.OH—CH^2.OH$. (Inaktiver Erythrit, i-Erythrit, Phycit, Erythroglucin, Erythrol).

Der Erythrit findet sich als solcher in einer Algenart, *Protococcus vulgaris* (Lamy). Er entsteht bei der Zersetzung des Erythrins (siehe dort), welches in verschiedenen Flechten vorkommt, mit ätzenden Alkalien oder ätzenden alkalischen Erden. Zur Darstellung des Erythrits extrahiert man die Flechten (*Roccella tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei* usw.) mit verdünnter Kalkmilch und fällt aus der geklärten Lösung das Erythrin mit Salzsäure aus. Der gallertartige Niederschlag wird alsdann ausgewaschen und mit Kalkmilch mehrere Stunden lang gekocht. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird der gelöste Kalk mit CO^2 gefällt, der nach dem Verdampfen verbleibende Sirup mit Sand gemischt und die Masse durch Äther von Orcin befreit. Der wässerige Auszug des Rückstandes wird nach dem Eindampfen mit Alkohol gefällt, der ausgeschiedene Erythrit mit Alkohol gewaschen und aus Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, umkristallisiert (Hofmann).

Künstlich wird der Erythrit erhalten aus dem in dem Leuchtgase enthaltenen Divinyl: $CH^2=CH—CH=CH^2$. Bei der Einwirkung von Brom bei niedriger Temperatur addiert dieser, der Reihe der Acetylene angehörende Kohlenwasserstoff zunächst zwei Atome Brom: $C^4H^6Br^2$. Dieses Bromid geht durch Kochen mit Silberacetat in die Verbindung $C^4H^6(C^2H^3O^2)^2$ über, welche leicht von neuem zwei Atome Brom addiert. Durch abermalige Behandlung letzteren Bromids mit Silberacetat resultiert Essigsäure-Erythritäther, $C^4H^6(O.C^2H^3O)^4$, welcher beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit, der mit den naturellen Produkten identisch ist, übergeht (Griner).

Wird obiges Divinylbromid auf 100° erhitzt, so lagert es sich um zu zwei isomeren Bromiden, von denen das eine bei etwa 70° (20 mm Druck), das andere bei 92,5° (15 mm Druck) siedet. Ersteres Bromid läßt sich als-

dann in obiger Weise in naturellen, inaktiven Erythrit, letzteres Bromid dagegen in racemischen: rechts + links-Erythrit, vom Schmelzp. 72° verwandeln. Letzterer Erythrit ist viel leichter löslich als der naturelle (Griner). Rechts- und links-Erythrit schmelzen je bei 88°.

Der naturelle Erythrit bildet große, farblose, quadratische, süß schmeckende Kristalle vom spez. Gew. 1,449 bis 1,452, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther sind. Er schmilzt bei 126° und verflüchtigt sich unter teilweiser Zersetzung gegen 300°. Der naturelle Erythrit ist, ähnlich wie die inaktive Weinsäure (s. dort), infolge intramolekularer Kompensation, optisch inaktiv. Ätzkali spaltet den Erythrit bei 240 bis 250° in Essigsäure und Oxalsäure. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure führt ihn in das Jodid des sekundären Normalbutylalkohols über (s. S. 282). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 25 bis 30° wird inaktive Weinsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure von 30 Proz. bei 50 bis 60° dagegen ein aldehydartiger Stoff, die Erythrose, gebildet, welche mit Phenylhydrazin die bei 166 bis 167° schmelzende Verbindung $C^4H^6O^2(N^2H.C^6H^5)^2$ liefert. Die Erythrose wird auch gebildet, wenn eine alkalische Glycolaldehydlösung 15 Stunden lang bei 0° steht. Rauchende Salpetersäure erzeugt explosiblen Nitroerythrit: $C^4H^6(O.NO^2)^4$. Platinmohr führt den Erythrit in wässeriger Lösung in Erythroglucinsäure: $C^3H^4(OH)^3—CO.OH$, über (siehe dort).

Schüttelt man 1 Tl. Erythrit mit 3 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und 2 Tln. Benzaldehyd, so erstarrt das Gemisch nach einiger Zeit zu Dibenzal-Erythrit: $C^4H^6O^4(CH—C^6H^5)^2$, vom Schmelzp. 197 bis 198°. — Erkennung des Erythrits — (E. Fischer).

Pentaerythrit: $C^5H^8(OH)^4$ oder $C(CH^2.OH)^4$, entsteht beim ein- bis zweimonatlichen Stehen eines Gemisches von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Ätzkalk. Süß schmeckende, dem quadratischen System angehörende Kristalle, die sich in Wasser 1:18 lösen, und bei 250 bis 255° schmelzen (Tollens).

Hexylerythrite: $C^6H^{10}(OH)^4$, entstehen in zwei Isomeren bei der Oxydation von Diallyl (s. S. 155) mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung (Wagner). Auch Octylerythrite: $C^8H^{14}(OH)^4$, sind bekannt.

5. Fünfatomige Alkohole: $C^nH^{2n-3}(OH)^5$, Pentite.

a) **Adonit:** $C^5H^7(OH)^5$, ist zu etwa 4 Proz. in dem mit Blüten und Samen versehenen Kraute von *Adonis vernalis* enthalten. Derselbe bildet wasserhelle, süß schmeckende Prismen, die sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind (Merck, E. Fischer). Adonit schmilzt bei 102°, er ist optisch inaktiv, auch bei Gegenwart von Borax. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit geht er in Ribose: $C^5H^{10}O^5$, einen farblosen, süß schmeckenden Sirup über, welcher durch Reduktion mit Natriumamalgam wieder Adonit liefert (E. Fischer).

b) **Arabit:** $C^5H^7(OH)^5$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose gebildet. Kleine farblose, süß schmeckende Nadeln, welche bei 102° schmelzen und sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol lösen. Optisch inaktiv; bei Gegenwart von Borax jedoch linksdrehend (Kiliani).

Arabinose: $C^5H^{10}O^5$, Gummizucker, Rechts-Arabinose, findet sich in Spuren im normalen menschlichen Harn nach dem Genuß von Kirschen, Pflaumen, Heidelbeeren und anderen Früchten, sowie deren Säften. Sie entsteht neben Lactose beim Kochen von Kirschgummi oder gewisser

Sorten von *Gummi arabicum* (die mit Salpetersäure wenig oder gar keine Schleimsäure liefern) mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Darstellung erhitzt man 1 Tl. Kirschgummi 18 Stunden lang im Wasserbade mit 8 Tln. zweiprozentiger Schwefelsäure, neutralisiert dann mit Barytwasser, dampft zum Sirup ein und vermischt den Rückstand mit dem mehrfachen Volum Alkohol von 96 Proz. Nach dem Abdestillieren des Alkohols von der hierdurch erzielten, zuvor filtrierten Lösung wird der hierbei verbleibende dünnflüssige Sirup von neuem mit Alkohol geschüttelt und die Lösung abermals filtriert. Die hierdurch gewonnene Lösung liefert nach genügender Konzentration, bezüglich beim freiwilligen Verdunsten, Kristalle von Arabinose (Kiliani).

Farblose, bei 160° schmelzende, süß schmeckende, rhombische Kristalle, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Rechtsdrehend: in Lösungen von 10 Proz. $[\alpha]_D = +104{,}4^0$. Nicht gärungsfähig, reduziert jedoch alkalische Kupfer- und Silberlösung. Liefert mit Salpetersäure Trioxyglutarsäure: $C^5H^8O^7$, bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd dagegen Arabonsäure: $C^5H^{10}O^6$ (Tetraoxyvaleriansäure), bzw. schwer kristallisierbares Arabonsäureanhydrid: $C^5H^8O^5$. Mit Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, liefert Arabinose eine kirschrote Färbung. Mit Phenylhydrazin liefert sie in essigsaurer Lösung ein bei 160° schmelzendes, rechtsdrehendes Osazon: $C^5H^8O^3(N^2H \cdot C^6H^5)^2$. Dasselbe scheidet sich zunächst ölig ab, geht aber beim Umkristallisieren aus kochendem Wasser in gelbe, voluminöse Kriställchen über.

Links-Arabinose: $C^5H^{10}O^5$, entsteht durch Abbau des Traubenzuckers (siehe Zuckerarten). Rhombische, süß schmeckende Kristalle, deren Verhalten dem der Rechts-Arabinose bis auf das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = -104{,}1^0$, entspricht. Das Osazon schmilzt bei 160°. Inaktive Arabinose entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen + und − Arabinose. Dieselbe findet sich, bisweilen in Mengen von 0,3 bis 1 Proz., im pathologischen Harn (bei chronischer Pentosurie[1]) — (Neuberg). Farblose, bei 164° schmelzende, rhombische Tafeln, die etwas schwerer löslich sind als die Kristalle der optisch aktiven Arabinose. Das Osazon derselben schmilzt bei 166°.

c) **Xylit:** $C^5H^7(OH)^5$, durch Reduktion der Xylose entstehend, bildet einen farblosen, optisch inaktiven Sirup. Durch Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung geht der Xylit in inaktive Xylose über, deren Osazon gelbe, in heißem Alkohol schwer lösliche, bei 210 bis 215° schmelzende Blättchen bildet (E. Fischer).

Rechts-Xylose: $C^5H^{10}O^5$, Holzzucker, wird erhalten, indem man dem Buchenholze durch Digestion mit Natronlauge von 5 Proz. das Holzgummi entzieht, letzteres durch Salzsäure und Alkohol aus dieser Lösung abscheidet und dann mit verdünnter Schwefelsäure kocht (siehe Arabinose) (Koch, Tollens). Auch durch Kochen des Weizenstrohes, der Maiskolben, der Jutefaser, sowie verschiedener Tragantsorten mit verdünnter Schwefelsäure wird Xylose erhalten (Tollens). Xylose entsteht auch bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien auf Glycuronsäure (Salkowski, Neuberg), bei der Zersetzung der Nucleoglycoproteïde des Pankreas (Neuberg), sowie

[1]) Zum Nachweis der Pentosen im Harn versetzt man 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 mit einem Tropfen Eisenchloridlösung (1 Tl. *Liqu. ferri sesquichlor.*, 9 Tle. Wasser) und einer Messerspitze voll zerriebenen Orcins, fügt dann 3 ccm des zu prüfenden Harns zu und erhitzt die Mischung bis zum Sieden. Bei Anwesenheit von Pentosen tritt eine Grünfärbung und beim Stehen ein grünblauer Niederschlag ein, welcher sich in Amylalkohol und in Essigäther mit grüner Farbe löst.

bei der Spaltung des Gentiins (Tauret). Die Rechts-Xylose bildet farblose, süß schmeckende prismatische Kristalle, welche in dem Verhalten dem der Arabinose sehr ähnlich sind. Sie schmilzt bei 144 bis 145°. Schwach rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +18{,}8^0$ (Lösung von 10 Proz.). Das Osazon der Xylose: $C^5H^8O^3(N^2H.C^6H^5)^2$, schmilzt bei 160°; dasselbe ist leicht löslich in Aceton; linksdrehend.

Adonit, Arabit und Xylit sind als normale Pentaoxypentane zu betrachten, deren Isomerie durch die räumliche Verschiedenheit in der Gruppierung der OH-Gruppen eine Erklärung findet.

d) **Rhamnit:** $C^6H^9(OH)^5$, durch Reduktion der Rhamnose mit Natriumamalgam darstellbar, bildet trikline, bei 121° schmelzende Prismen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend (E. Fischer).

e) **Fucoit:** $C^6H^9(OH)^5$, durch Reduktion von Fucose mit Natriumamalgam darstellbar, bildet weiße, bei 168° schmelzende Täfelchen, Rhodeït: $C^6H^9(OH)^5$, durch Reduktion von Rhodeose erhalten, weiße, bei 153,5° schmelzende Täfelchen (Votoček).

Pentosen (Pentaglucosen).

Als Pentosen bezeichnet man eine Anzahl süß schmeckender, zuckerähnlicher Stoffe, die zu zahlreichen vegetabilischen Produkten in naher Beziehung stehen. Sie entstehen aus komplizierter zusammengesetzten, zum Teil der Gruppe der Kohlehydrate angehörenden, bzw. denselben nahestehenden Stoffen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Hydrolyse). Von den Pentosen findet sich Arabinose bisweilen im menschlichen Harn. Im Gegensatz zu den Zuckerarten sind die Pentosen durch Hefe nicht gärungsfähig, ebensowenig liefern sie beim Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure Lävulinsäure. Dagegen wird unter letzteren Bedingungen Furfurol: $C^4H^3O—CHO$, bzw. Methylfurfurol: $C^4H^2(CH^3)O—CHO$, in reichlicher Menge gebildet. Da diese Furfurole durch Farbenreaktionen leicht zu erkennen sind (vgl. Kohlehydrate) und auch quantitativ bestimmt werden können (s. Archiv der Pharmazie 1904, S. 245), so kann die Furfurolreaktion als Kennzeichen für die Bildung von Pentosen, bzw. zur Ermittelung des Gehaltes verschiedener Materialien an pentosebildenden Stoffen (Pentosanen) dienen. Auf diese Weise ist z. B. nachgewiesen, daß aus Holz, Heu, Stroh, Kleie, Biertrebern, Rübenschnitzeln, Jute, Meeresalgen (*Laminaria*, *Cystophyllum*, *Enteromorpha*, *Fucus* usw.), humushaltigem Erdboden usw. beim Kochen mit Salzsäure Pentosen gebildet werden. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure geben die Pentosen und alle Materialien, welche Pentosen abspalten, eine kirschrote, mit Orcin und Salzsäure eine dunkelgrüne Färbung[1]). Da die Pentosen neben Hydroxylgruppen: OH, die Aldehydgruppe: CH:O, enthalten, so stellen sie sich in ihrem Gesamtverhalten den Aldehyden zur Seite; sie sind als Tetraoxyaldehyde zu betrachten.

Zu den Pentosen gehören die Arabinose, Xylose und Ribose (siehe oben), sowie die Lyxose und Apiose, denen je die Formel $C^4H^5(OH)^4—CH:O$ zukommt; als Methylpentosen: $CH^3.C^4H^4(OH)^4—CH:O$, sind die Rhamnose, die Fucose, die Antiarose und die Chinovose anzusehen.

Lyxose: $C^5H^{10}O^5$, entsteht als sirupartige Masse bei der Reduktion des Lyxonsäurelactons (E. Fischer). Linksdrehend. Liefert dasselbe Osazon wie Xylose.

[1]) Gleiche Volume reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und Wasser, mit etwas mehr Phloroglucin bzw. Orcin versetzt, als sich beim Schütteln darin auflöst.

Apiose: $C^5H^{10}O^5$, ein Spaltungsprodukt des Apiins (s. dort) ist sirupartig; dieselbe liefert kein Furfurol und gibt auch nicht die Phloroglucinreaktion (Vongerichten). Über die Digitoxose: $C^6H^{12}O^4$, eine Tetrose, welche als Spaltungsprodukt des Digitoxins auftritt, s. dort.

Isodulcit: $C^6H^{12}O^5 + H^2O$, Rhamnose, entsteht bei der Spaltung des Quercitrins, des Xanthorhamnins, des Hesperidins, des Naringins, des Datiscins, des Rutins, des Robinins, des Baptisins und anderer Rhamnoside (siehe dort), durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren.

Der Isodulcit bildet farblose, leicht lösliche, süß schmeckende, rhombische Kristalle, welche bei 93 bis 94° schmelzen und alkalische Kupferlösung reduzieren. In wässeriger Lösung ist der Isodulcit anfänglich schwach linksdrehend, alsbald jedoch rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ nach Verlauf einer Stunde $+ 8{,}5^0$), in alkoholischer Lösung linksdrehend. Bei 100° verliert der Isodulcit ein Molekül Kristallwasser und verwandelt sich in eine amorphe Masse (Isodulcitan). Der Isodulcit verbindet sich mit Phenylhydrazin zu der bei 159° schmelzenden Verbindung $C^6H^{12}O^4(N^2H—C^6H^5)$. Das Osazon: $C^6H^{10}O^3(N^2H—C^6H^5)^2$, bildet gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol. Der bei 90 bis 100° getrocknete Isodulcit geht beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol oder Aceton in den bei 122—126° schmelzenden β-Isodulcit über. Bei 24stündigem Stehenlassen der alkoholischen Lösung wird letzterer wieder in Isodulcit verwandelt.

Durch Oxydation mit Bromwasser geht der Isodulcit in Tetraoxycapronsäure: $C^6H^{12}O^6$, durch Salpetersäure in Trioxyglutarsäure: $C^5H^8O^7$, über. Mit Salzsäure destilliert, entsteht Methylfurfurol: $C^6H^6O^2$. Isodulcit ist nicht gärungsfähig.

Links-Fucose: $C^6H^{12}O^5$, durch Erwärmen von Seetang mit verdünnter Schwefelsäure darstellbar, bildet kleine, stark linksdrehende ($[\alpha]_D = -75{,}6^0$) Nadeln, welche alkalische Kupferlösung reduzieren. Schmelzp. 145°. Mit Phenylhydrazinacetat verbindet sich Fucose zu dem bei 176° schmelzenden Osazon: $C^6H^{10}O^3(N^2H—C^6H^5)^2$. Mit Salzsäure destilliert, entsteht Methylfurfurol: $C^6H^6O^2$. Mit Phloroglucin und Salzsäure erhitzt, tritt nur Gelbfärbung ein (Tollens, Votoček). Durch Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung entsteht Fuconsäure: $C^6H^{12}O^6$, deren rechtsdrehendes Anhydrid bei 106 bis 107° schmilzt.

Rechts-Fucose, Rhodeose: $C^6H^{12}O^5$, entsteht bei der hydrolytischen Spaltung des Jalapins und Convolvulins mit verdünnter Schwefelsäure. Farblose, süß schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +75{,}2^0$. Schmelzp. 144°. Das Osazon: $C^6H^{10}O^3(N^2H—C^6H^5)^2$, schmilzt bei 177°. Durch Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung entsteht Rhodeonsäure: $C^6H^{12}O^6$, deren linksdrehendes Anhydrid bei 105,5° schmilzt (Votoček).

Inaktive Fucose, durch Vereinigung von +- und —-Fucose gebildet, schmilzt bei 161°. Das entsprechende Osazon schmilzt bei 187° (Votoček).

Antiarose: $C^6H^{12}O^5$, entsteht bei der Spaltung des Antiarins (s. dort). Sirup (Kiliani).

Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, entsteht beim Kochen des Chinovits (s. dort) mit verdünnter Schwefelsäure. Gelblicher, in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslicher Sirup, welcher Fehlingsche Kupferlösung stark reduziert und mit Phenylhydrazinacetat ein in kleinen, gelben, bei 193 bis 194° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Osazon: $C^6H^{10}O^3(N^2H—C^6H^5)^2$, liefert (E. Fischer).

Eine Methylpentose: $C^6H^{12}O^5$, soll auch beim Kochen eines aus Eiweiß durch Einwirkung von Alkalien gebildeten gummiartigen Kohlehydrats mit verdünnter Schwefelsäure entstehen. Monokline, bei 91 bis 92° schmelzende Kristalle. Rechtsdrehend. Das Osazon schmilzt bei 179 bis 191° (Weiss).

6. Sechsatomige Alkohole: $C^nH^{2n-4}(OH)^6$, Hexite.

Die in der Natur vorkommenden sechsatomigen Alkohole der Formel $C^nH^{2n-4}(OH)^6$, der Mannit, der Dulcit und der Sorbit, leiten sich vom normalen Hexan: C^6H^{14}, durch Ersatz von sechs Wasserstoffatomen, die an je verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Hydroxyl: OH, ab. Die Isomerie dieser Alkohole, welche je vier asymmetrische Kohlenstoffatome ($\overset{\times}{C}$) enthalten: $CH^2.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—CH^2.OH$, wird durch die räumliche Verschiedenheit in der Gruppierung der OH-Gruppen bedingt (vgl. Zuckerarten).

a) Mannit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Rechts-Mannit, Mannazucker, Fraxinin, Primulin, Syringin, Granatin, Triticin [1]).

Der von Proust entdeckte und von Liebig zuerst untersuchte Mannit kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor. Er findet sich z. B. in den Wurzeln von *Aconitum Napellus*, *Apium graveolens*, *Meum athamanticum*, *Daucus Carota*, *Cyclamen europaeum*, *Scorzonera hispanica*, *Triticum repens*, *Polypodium vulgare*, in der Wurzelrinde von *Punica granatum*, in der Rinde von *Canella alba*, *Fraxinus excelsior*, in dem Splinte von *Larix europaea*, in dem Cambialsafte von *Pinus abies*, in dem ausgeschwitzten Safte der Linden, der Äpfel- und Kirschbäume, in den Blättern von *Syringa vulgaris*, *Ligustrum vulgare*, *Apium graveolens*, in den Oliven, in den Kaffeebohnen, im Mutterkorn, in vielen Schwämmen (namentlich in *Agaricus integer*, *Agaricus muscarius*, *Elaphomyces granulatus*, *Lactarius piperatus*) Algen, Seegräsern, sowie in den Flechten *Xanthoria parietina* und *Callopisma vitellinum* usw. Auch im Hundeharn kommt bei Roggenbrotfütterung Mannit vor (Jaffé).

Am reichlichsten kommt der Mannit in dem Safte der Manna-Esche, *Fraxinus ornus*, vor, welcher im eingetrockneten Zustande die käufliche Manna bildet. Die *Manna canellata* enthält 40 bis 60 Proz., die *Manna calabrina* 30 bis 35 Proz. Mannit. Außer Mannit enthält die Manna Traubenzucker, Pflanzenschleim, Wasser (10 bis 15 Proz.), Aschenbestandteile (3,5 bis 4 Proz.) und eine geringe Menge einer fluoreszierenden Substanz. Nach C. Tanret enthält die Manna außer Mannit auch sehr beträchtliche Mengen von Manneotetrose: $C^{24}H^{42}O^{21}$, und Manninotriose: $C^{18}H^{32}O^{16}$ (s. dort). Die australische Manna (von *Myoporum platycarpum*) enthält sogar bis 90 Proz. Mannit. Die

[1]) Der Mannit wurde häufig verkannt und daher mit anderen Namen bezeichnet.

Manna der Bibel ist nicht identisch mit der gewöhnlichen Manna. Sie wird gebildet durch den Stich einer Schildlaus, *Coccus manniparus*, an den zarten Zweigen von *Tamarix gallica v. mannifera*, eines im Orient heimischen Strauches. Letztere Manna besteht aus einem Gemisch von Rohrzucker, Invertzucker und Pflanzenschleim.

Künstlich entsteht der Mannit bei der Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf Lävulose (Krusemann) und auf Rechts-Mannose (E. Fischer), ebenso durch reduzierende Gärungen, wie z. B. bei der schleimigen Gärung, der Buttersäuregärung und bisweilen auch bei der Milchsäuregärung (daher wohl auch das gelegentliche Vorkommen im Wein).

Zur Darstellung des Mannits kocht man zerkleinerte Manna mit der zehnfachen Menge Alkohol von 75 Proz. am Rückflußkühler. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich der Mannit in Kristallen aus, welche durch Abpressen und Umkristallisieren aus heißem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, leicht zu reinigen sind. Die sonstigen zuckerartigen Bestandteile der Manna verbleiben in den Mutterlaugen.

Aus Alkohol kristallisiert der Mannit in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in großen, durchsichtigen, farblosen Prismen, welche bei 165 bis 166° schmelzen und ein spez. Gew. von 1,489 besitzen. Bei längerem Schmelzen sublimiert ein Teil des Mannits unzersetzt. Er löst sich in 6,5 Tln. Wasser von 16°, leichter noch in siedendem. Kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, heißer Alkohol löst dagegen reichliche Mengen. Der Geschmack des Mannits ist ein stark süßer. In wässeriger Lösung ist der Mannit optisch inaktiv oder doch nur äußerst schwach linksdrehend. Auf Zusatz von Borax wird derselbe jedoch stark rechtsdrehend.

In Berührung mit faulem Käse und Kreide zerfällt der Mannit bei 40°, unter Einwirkung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid, in Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure und etwas Äthylalkohol (Berthelot). Schizomyceten zerlegen den Mannit bei Gegenwart von Kreide in Äthylalkohol, N-Butylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure (Fitz). Von Hefe wird der Mannit nicht in Gärung versetzt.

Bleibt der Mannit in wässeriger Lösung längere Zeit mit Platinmohr, mit Testikelsubstanz oder mit Sorbosebakterium in Berührung, so verwandelt er sich zunächst in Lävulose: $C^6H^{12}O^6$, (Mannitose), aus welcher durch weitere Einwirkung von Sauerstoff Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$, gebildet wird (Gorup-Besanez, Dafert).

Auch durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat wird zunächst Lävulose gebildet, während bei weiterer Einwirkung Kohlensäure, Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Erythritsäure entstehen (Dafert). Verdünnte Salpetersäure erzeugt Lävulose und rechtsdrehende, schwierig kristallisierende Mannose: $C^6H^{12}O^6$ (E. Fischer). Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Mannit reduziert.

Beim Eintragen in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Mannit in Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit, Knallmannit): $C^6H^8(O.NO^2)^6$, übergeführt. Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, geht der Mannit in die Jodide der beiden sekun-

Kohlenwasserstoffe	Einatomige Alkohole	Zweiatomige Alkohole, Glycole	Dreiatomige Alkohole	Vieratomige Alkohole	Fünfatomige Alkohole	Sechsatomige Alkohole	Siebenatomige Alkohole
CH^4 Methan	$CH^3.OH$ Methylalk.	—	—	—	—	—	—
C^2H^6 Äthan	$C^2H^5.OH$ Äthylalk.	$C^2H^4(OH)^2$ Äthylenglycol	—	—	—	—	—
C^3H^8 Propan	$C^3H^7.OH$ Propylalk.	$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglycol	$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	—	—	—	—
C^4H^{10} Butane	$C^4H^9.OH$ Butylalk.	$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglycol	—	$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit	—	—	—
C^5H^{12} Pentane	$C^5H^{11}.OH$ Pentylalk.	$C^5H^{10}(OH)^2$ Pentylenglycol	—	$C^5H^8(OH)^4$ Pentaerythrit	$C^5H^7(OH)^5$ Adonit, Arabit, Xylit	—	—
C^6H^{14} Hexane	$C^6H^{13}.OH$ Hexylalk.	$C^6H^{12}(OH)^2$ Hexylenglycol	—	—	—	$C^6H^8(OH)^6$ Mannit, Dulcit, Sorbit, Talit usw.	—
C^7H^{16} Heptane	$C^7H^{15}.OH$ Heptylalk.	$C^8H^{16}(OH)^2$ Octylenglycol	—	—	—	$C^7H^{10}(OH)^6$ Rhamnohexit	$C^7H^9(OH)^7$ Perseït, Volemit
C^8H^{18} Octane	$C^8H^{17}.OH$ Octylalk.	—	—	—	—	—	—
C^9H^{20} Nonane	$C^9H^{19}.OH$ Nonylalk.	—	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{22}$ Decane	$C^{10}H^{21}.OH$ Decatylalk.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C^{16}H^{34}$ Hekdecane	$C^{16}H^{33}.OH$ Cetylalk.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C^{26}H^{54}$ Cerylw.	$C^{26}H^{53}.OH$ Cerylalk.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C^{30}H^{62}$ Melissylw.	$C^{30}H^{61}.OH$ Melissylalk.	$C^{30}H^{60}(OH)^2$ Coccerylglycol	—	—	—	—	—

dären Normalhexylalkohole: $C^6H^{13}J$, über, woraus folgt, daß der Mannit als ein Abkömmling des normalen Hexans zu betrachten ist (s. S. 311).

Wird der Mannit auf 200° erhitzt oder längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure gekocht, so geht er unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in sirupförmiges, nur schwierig kristallisierendes Mannitan: $C^6H^{12}O^5$, über. Bei der Destillation des Mannits im Vakuum resultieren weitere Anhydride, Mannid und Isomannid: $C^6H^{10}O^4$, von denen letzteres kristallisierbar ist; Schmelzp. 87°. Durch Destillation des Mannits mit Chlorammonium entsteht eine geringe Menge einer bei 170° siedenden, giftigen Base $C^6H^8N^2$: Mannitin (Scichilone und Denaro).

Links-Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, entsteht durch Reduktion von Links-Mannose mit Natriumamalgam. Derselbe ist dem gewöhnlichen Mannit sehr ähnlich, schmilzt jedoch bei 163 bis 164° und ist bei Gegenwart von Borax linksdrehend. Inaktiver Mannit: $C^6H^8(OH)^6$ (α-Acrit), durch Reduktion von inaktiver Mannose oder von α-Acrose mit Natriumamalgam erhalten, schmilzt bei 168°. Die wässerige Lösung desselben ist auch bei Gegenwart von Borax optisch inaktiv (E. Fischer).

b) Dulcit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Dulcin, Dulcose, Melampyrit, Melampyrin, Evonymit.)

Der Dulcit findet sich, ähnlich wie der Mannit, in zahlreichen Pflanzensäften, z. B. in *Melampyrum nemorosum* und *pratense*, *Scrophularia nodosa*, *Rhinantus Crista Galli*, *Evonymus europaeus* und *artropurpureus* usw. In bei weitem größter Menge kommt der Dulcit vor in der Dulcitmanna, einer aus Madagascar kommenden Mannaart unbekannter Abkunft, aus welcher er durch Umkristallisation aus heiß gesättigter, wässeriger Lösung leicht gewonnen werden kann (Laurent).

Künstlich wird derselbe gebildet durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker- und auf Galactoselösung (s. dort).

Der Dulcit bildet große, schwach süß schmeckende, farblose, monokline, optisch inaktive Kristalle, welche bei 188,5° schmelzen und sich bei 14° in 38 Tln. Wasser lösen. Auch bei Gegenwart von Borax ist die wässerige Dulcitlösung inaktiv.

Das chemische Verhalten des Dulcits ist dem des damit isomeren Mannits sehr ähnlich. Jodwasserstoffsäure führt ihn ebenfalls in die Jodide der beiden sekundären Normalhexylalkohole: $C^6H^{13}J$, über; Salpeter-Schwefelsäure liefert Salpetersäure-Dulcitäther (Nitrodulcit): $C^6H^8(O.NO^2)^6$. Mit Salpetersäure oxydiert, entsteht aus dem Dulcit Schleimsäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$ (Carlet). Sehr verdünnte Salpetersäure oder Brom in alkalischer Lösung erzeugen eine der Galactose sehr ähnliche Zuckerart (E. Fischer). Auf 200° erhitzt, geht der Dulcit in Dulcitan: $C^6H^{12}O^5$, über. Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Dulcit reduziert. Durch Hefe wird er nicht vergoren, auch durch Sorbosebakterium nicht verändert.

c) **Sorbit:** $C^6H^8(OH)^6 + {}^1/_2H^2O$, (Rechts-Sorbit), findet sich in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) und dem daraus bereiteten Weine (Boussignault). Er kommt ferner vor in den Früchten von *Prunus laurocerasus*, in den Früchten der Rosaceen, z. B. in den Pflaumen, Kirschen, Äpfeln, Birnen, Pfirsichen, Mispeln, in der Melasse usw. Künstlich wird Sorbit erhalten durch Reduktion von Traubenzucker, Fruchtzucker (neben Mannit) und Sorbin mit Natriumamalgam (Meunier, E. Fischer, Vincent, Delachanal). Zur Abscheidung und Kennzeichnung des Sorbits eignet sich

die unlösliche Verbindung mit Benzaldehyd: $C^6H^{10}O^6(CH—C^6H^5)^2$, Schmelzpunkt 215—222°, die beim Schütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Benzaldehyd entsteht und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückbildung von Sorbit wieder zerlegt wird (Meunier).

Der Sorbit bildet kleine, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kristalle, welche im wasserfreien Zustande bei 110 bis 111° schmelzen und alkalische Kupferlösung nicht reduzieren. Die wässerige Lösung ist schwach linksdrehend, bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Jodwasserstoffsäure erzeugt aus Sorbit ebenfalls sekundäre Hexyljodide: $C^6H^{13}J$. Durch Einwirkung von Sorbosebakterium entsteht Sorbin: $C^6H^{12}O^6$. *Penecillium glaucum* zerstört den Sorbit.

Links-Sorbit: $C^6H^8(OH)^6$, wird durch Reduktion der l-Gulose (s. dort) erhalten; Schmelzp. 75° (E. Fischer). Dem Links-Sorbit sehr ähnlich ist der von Bertrand, neben Rechts-Sorbit, aus den Vogelbeeren isolierte Sorbierit; derselbe ist identisch mit Idit.

d) Rechts- und Links-Idit: $C^6H^8(OH)^6$, entstehen als farblose Sirupe bei der Reduktion von r- und l-Idose (E. Fischer).

e) Rechts-Talit: $C^6H^8(OH)^6$, wird als Sirup bei der Reduktion der Talose erhalten (E. Fischer). [r + l]-Talit schmilzt bei 66 bis 67°. Feine Nadeln.

f) Rhamnohexit: $C^7H^{10}(OH)^6$, durch Reduktion von Rhamnohexose (s. dort) mit Natriumamalgam entstehend, bildet kleine, bei 173° schmelzende, rechtsdrehende Prismen (E. Fischer).

7. Sieben- und mehratomige Alkohole.

Von diesen Alkoholen sind bisher nur die siebenatomigen Alkohole (Heptite) Perseït: $C^7H^9(OH)^7$, und Volemit: $C^7H^9(OH)^7$, in der Natur aufgefunden, durch synthetischen Aufbau sind dagegen mehrere derselben, unter Benutzung des Traubenzuckers (Glucose) und der damit isomeren Mannose als Ausgangsmaterial, dargestellt worden (siehe Zuckerarten), z. B. Glucoheptit: $C^7H^9(OH)^7$, Schmelzp. 127 bis 128°; Glucooctit: $C^8H^{10}(OH)^8$, Schmelzp. 141°; Glucononit: $C^9H^{11}(OH)^9$, Schmelzp. 194°; Rechts-Mannoheptit: $C^7H^9(OH)^7$, identisch mit Perseït; Links-Mannoheptit: $C^7H^9(OH)^7$, Schmelzp. 184°; (r + l)-Mannoheptit: Schmelzp. 203°; Mannooctit: $C^8H^{10}(OH)^8$, Schmelzp. 258°.

Perseït: $C^7H^9(OH)^7$, (r-Mannoheptit), kommt in den Früchten, Samen und Blättern von *Laurus persea* vor (Maquenne). Feine, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, süß schmeckende Nadeln, die bei 184° schmelzen. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv, wird jedoch auf Zusatz von Borax rechtsdrehend. Alkalische Kupferlösung wird nicht reduziert. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mannoheptose: $C^7H^{14}O^7$, die durch Reduktion mit Natriumamalgam wieder in Perseït: $C^7H^{16}O^7$, übergeht. Bei der Oxydation mit Bromwasser entstehen Traubenzucker und Fruchtzucker.

Volemit: $C^7H^9(OH)^7$, findet sich in dem Hutpilze, *Lactarius volemus* (Bourquelot, E. Fischer), sowie in einigen Primulaceen (Bougault). Rechtsdrehende, bei 150° schmelzende, farblose Kristalle.

In naher Beziehung zu den sechsatomigen Alkoholen, besonders zum Mannit, steht die Gruppe der Kohlehydrate (s. dort).

Naphtenalkohole.

An die Hydroxylderivate der Ethane, die eigentlichen Alkohole, mögen im nachstehenden einige, sich in entsprechender Weise von den Naphtenen (s. S. 159) ableitende, alkoholähnliche Verbindungen angereiht werden, Hydroxylverbindungen, welche früher zum Teil zu dem Mannitan und Dulcitan (Quercit, Pinit), zum Teil zu den Zuckerarten (Inosit) in Beziehung gebracht wurden.

Naphtenol: $C^6H^{11}.OH$, Hexahydrophenol, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidonaphten: $C^6H^{11}.NH^2$, darstellbar, bildet nadelförmige, bei 17° schmelzende Kristalle von campherähnlichem Geruch. Naphtenol siedet bei 160,5° und löst sich 1 : 28 in Wasser (Markownikoff).

Naphtylenglycol: $C^6H^{10}(OH)^2$, wird durch Oxydation von Naphtylen: C^6H^{10}, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung erhalten. Tafelförmige, sublimierbare, bei 100° schmelzende Kristalle (Markownikoff).

Isomer mit dem Naphtylenglycol ist der Chinit: $C^6H^{10}(OH)^2$ (s. dort). Als ein dreiatomiger Naphtenalkohol ist der Phloroglucit: $C^6H^9(OH)^3$, zu betrachten (s. dort).

Quercit: $C^6H^{12}O^5$ oder $C^6H^7(OH)^5$, Rechts-Quercit (Eichelzucker). Der Quercit findet sich in den Früchten von *Quercus racemosa*, *Qu. sessiliflora*, *Qu. robur* und anderen Eichenarten (Braconnot, Dessaigne), in den Blättern von *Chamaerops humilis* (H. Müller) und im Tubo-Curare (R. Boehm).

Behufs Darstellung von Quercit zieht man die gepulverten Eicheln mit Wasser aus, fällt die Gerbsäure mit Kalkmilch und läßt das Filtrat nach Zusatz von Hefe gären, um den gärungsfähigen Zucker zu zerstören, welcher den Quercit in den Eicheln begleitet. Nach beendigter Gärung und abermaliger Filtration dampft man die Flüssigkeit zum Sirup ein und kristallisiert die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Kristalle aus heißem, verdünntem Alkohol um.

Der Quercit bildet farblose, süß schmeckende, monokline Kristalle, welche bei 235° schmelzen und sich in 8 bis 10 Tln. kalten Wassers lösen. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha]_D = +24{,}16°$.

In seinem Verhalten gegen Agentien charakterisiert sich der Quercit als ein zu den aromatischen Verbindungen in naher Beziehung stehender fünfatomiger Alkohol. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefert er Chinon, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Benzol, Phenol, Chinon und Hexan (Prunier). Mit Salpetersäure oxydiert, entsteht Schleimsäure und Trioxyglutarsäure; Kaliumpermanganat führt den Quercit in Malonsäure, Oxalsäure und CO^2 über (Kiliani).

Links-Quercit: $C^6H^7(OH)^5$, findet sich in den Blättern von *Gymnema sylvestre*. Farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -73{,}9°$ (Power, Tutin).

Inosit: $C^6H^6(OH)^6 + 2H^2O$, inaktiver Inosit, Phaseomannit, findet sich in den Samen, Knollen und Rhyzomen chlorophyllhaltiger Pflanzen, sowie auch in tierischen Organen in großer Verbreitung. In den Pflanzen scheint der Inosit vielfach in Gestalt des Calcium- und Magnesiumsalzes einer leicht zerlegbaren Inositphosphorsäure: Phytin, vorzukommen. In letzterer Form findet sich der Inosit besonders reichlich in der Reiskleie (8 Proz.). Inosit wurde ferner gefunden in den unreifen Früchten der grünen Schnittbohnen (*Phaseolus vulgaris*) — Vohl —, in den unreifen Schoten, in den unreifen Samen der Erbsen (*Pisum sativum*) und der Linsen (*Ervum lens*),

in den Kartoffelsprossen, in dem Kraute und den Beeren des Spargels, in den Blättern von *Digitalis purpurea*, von *Taraxacum vulgare* (Marmé), von *Fraxinus excelsior* (Gintl), von *Vitis vinifera* (Neubauer), von *Juglans regia*, in den Beeren und Blättern von *Viscum album* (Tanret), im Traubensafte (Hilger) usw. Er findet sich ferner im Ochsengehirn, in den Herzmuskeln, der Lunge, der Leber, dem Muskelfleische, dem Harne von an *Morbus Brightii* und an *Diabetes* Leidenden (Scherer, Limpricht, Cloëtta), sowie auch im Harn Gesunder bei übermäßiger Wasserzufuhr (E. Külz) usw.

Ein geeignetes Material für die Gewinnung des Inosits ist das arzneilich empfohlene Phytin, anscheinend das Calcium-Magnesiumsalz einer Inositphosphorsäure, obschon es von Posternak als ein Salz einer Anhydrooxymethylendiphosphorsäure (?) bezeichnet wird. Dasselbe bildet ein weißes, geschmackloses, in Wasser lösliches Pulver, welches beim Erwärmen mit Mineralsäure Inosit und Phosphorsäure liefert.

Zur Abscheidung des Inosits versetzt man den wässerigen Auszug der betreffenden Pflanzen- oder Tiersubstanzen (Harn, nach Abscheidung von etwa vorhandenem Eiweiß) mit Bleizuckerlösung bis zur vollständigen Ausfällung, entfärbt das Filtrat möglichst durch reine Tierkohle und versetzt alsdann die filtrierte, etwas erwärmte Lösung mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Der entstandene, nach zwölfstündigem Stehen gesammelte Niederschlag, welcher den Inosit als Bleiverbindung enthält, wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, und zwar so weit, daß eine Probe davon beim Versetzen mit der zwei- bis dreifachen Alkoholmenge sich trübt. Die Flüssigkeit wird alsdann mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, bis zur Klärung erwärmt und zur Kristallisation beiseite gestellt. Ein Zusatz von Äther bis zur bleibenden Trübung befördert die Kristallabscheidung.

Der Inosit scheidet sich bei obiger Bereitung meist in blumenkohlartig gruppierten, feinen Kristallen aus, die durch Umkristallisation in rhombische Prismen oder Tafeln von stark süßem Geschmacke verwandelt werden können. An der Luft verwittern die Kristalle; entwässert, schmelzen sie bei 220°. Der Inosit löst sich bei 12,5° in 10 Tln. Wasser, nicht dagegen in starkem Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv. Verdünnte Säuren verändern ihn beim Kochen nicht, ebensowenig reduziert er Fehlingsche Kupferlösung. Starke Salpetersäure führt bei gewöhnlicher Temperatur den Inosit in Hexanitroinosit: $C^6H^6(NO^2)^6O^6$, über; rhombische, in Wasser unlösliche, explosible Kristalle (Vohl).

Charakteristisch für Inosit sind folgende Reaktionen: Verdampft man die wässerige, mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung des Inosits fast zur Trockne, fügt ammoniakalische Chlorcalciumlösung zu und verdunstet vorsichtig von neuem, so verbleibt ein schön rosenroter Rückstand (Scherer). Verdunstet man ferner eine inosithaltige Flüssigkeit bis auf wenige Tropfen und setzt hierauf ein Tröpfchen Quecksilberoxydnitratlösung zu, so entsteht zunächst ein gelblicher Niederschlag; beim weiteren vorsichtigen Verdunsten bleibt ein weißlichgelber Rückstand, der alsbald mehr oder minder dunkelrot wird. Die Färbung verschwindet beim Erkalten, kommt jedoch nach gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein (Gallois). Eiweiß und Zucker hindern die Reaktion.

Identisch mit Inosit ist die Dambose: $C^6H^{12}O^6$, welche sich in Gestalt ihres Dimethyläthers, des Dambonits: $C^6H^{10}O^4(O.CH^3)^2$, im Kautschuk von Gambon in Afrika findet. Aus letzterer Verbindung, welche prismatische, bei 195° schmelzende Kristalle bildet, wird die Dambose durch Erhitzen mit

Jodwasserstoffsäure erhalten. Dasselbe ist vielleicht auch der Fall bei der Borneo-Dambose, welche entsprechend der Dambose aus dem Bornesit: $C^6H^{11}O^5(O.CH^3)$, der in dem Kautschuk von Borneo enthalten ist, erhalten wird. Sie ist der Dambose sehr ähnlich, sie schmilzt bei 220°.

Cocosit: $C^6H^6(OH)^6$, ist von H. Müller eine, dem Inosit ähnliche Verbindung benannt, die sich in den Blättern von *Cocos nucifera* und *plumosa*, sowie in der sogenannten Kokosnußmilch findet. Kurze, derbe, monokline Kristalle, welche in Alkohol unlöslich sind. Schmelzp. 345 bis 350°.

Scyllit: $C^6H^6(OH)^6$, findet sich in den Organen der Plagiostomen, besonders in den Nieren, der Leber und den Kiemen der Haifische und Rochen. Harte, glänzende, monokline Kristalle, in Wasser etwa 1 : 100 löslich. Inaktiv. Schmelzp. über 340°; dem Inosit und Cocosit nahestehend (Staedeler, J. Müller).

Rechts-Inosit: $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ (β-Inosit), entsteht durch Kochen des Pinits (s. unten) mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°). Leicht in Wasser lösliche, bei 246° schmelzende Kristalle. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +65°$.
Links-Inosit: $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, wird durch Erhitzen von Quebrachit: $C^6H^{11}O^5(O.CH^3)$, mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Feine, bei 238° schmelzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -65°$.

Der **Quebrachit** findet sich in der Quebrachorinde und im Milchsaft von *Hevea brasiliensis* (De Jong). Sublimierbare, bei 186° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -80°$ (Tanret).

Racemo-Isonit: $(C^6H^{12}O^6)^2$, durch Vereinigung von +- und — -Inosit gebildet, ist wasserfrei. Derselbe soll neben inaktivem Inosit in den frischen Beeren von *Viscum album* vorkommen (Tanret). Er schmilzt bei 253°.

Pinit: $C^6H^6(OH)^5(O.CH^3)$, findet sich im Cambialsaft der Nadelhölzer, besonders der kalifornischen Fichte, *Pinus lambertiana* (Berthelot). Derselbe sammelt sich als harzartige Masse in den durch Wirkung von Feuer gebildeten Höhlungen am Fuße jener Bäume an. Hieraus wird er durch Lösen in Alkohol, Entfärben der Lösung mit Tierkohle, Ätherzusatz bis zur beginnenden Trübung und längeres Stehenlassen dieser Mischung gewonnen.

Der Pinit bildet farblose, zu Warzen vereinigte, süß schmeckende, bei 186° schmelzende Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +65{,}5°$. Jodwasserstoffsäure führt ihn in Rechts-Inosit (s. oben) über (Maquenne).

Identisch mit Pinit sind der Sennit oder Cathartomannit der Sennesblätter (Dragendorff, Kubly) und der Matezit oder Bornesit des Kautschuks von Madagaskar (Girard).

Als Hydroxylderivate des Methyl-, Isopropyl-Naphtens: $C^6H^{10}(CH^3)(C^3H^7)$, sind zu betrachten das Menthol: $C^{10}H^{19}(OH)$, das Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}(OH)$, das Thujamenthol: $C^{10}H^{19}(OH)$, das Terpin: $C^{10}H^{18}(OH)^2$, das Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, usw. (s. dort).

d) Mercaptane oder Thioalkohole.

Als Mercaptane oder Thioalkohole bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche in unmittelbarster Beziehung zu den Alkoholen stehen. Sie sind aufzufassen als Alkohole, in denen der Sauerstoff der vorhandenen Hydroxylgruppen durch Schwefel ersetzt ist, oder als Kohlenwasserstoffe, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Hydrosulfylgruppe: SH, vertreten sind, z. B.:

$C^2H^5.OH$	$C^2H^5.SH$	$C^2H^4(OH)^2$	$C^2H^4(SH)^2$
Äthylalkohol	Äthylmercaptan	Äthylenglycol	Äthylenmercaptan.

Je nach der Anzahl der in den Mercaptanen vorhandenen Hydrosulfylgruppen: SH, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Alkoholen, zwischen ein- und mehratomigen Mercaptanen. Die einatomigen Mercaptane werden nach der Stellung der SH-Gruppe, entsprechend den einatomigen Alkoholen (s. S. 196), in primäre, sekundäre und tertiäre eingeteilt. Bei den mehratomigen Mercaptanen sind die SH-Gruppen stets an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden.

Die Mercaptane werden gebildet bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat: KSH auf die Bromüre oder Jodüre der Alkoholradikale (Regnault), z. B.:

C^2H^5Br	+	KSH	=	KBr	+	$C^2H^5.SH$
Bromäthyl						Äthylmercaptan.

Die einatomigen Mercaptane entstehen besonders leicht bei der Destillation konzentrierter wässeriger Lösungen von Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsauren Salzen (Liebig), z. B.:

$C^2H^5KSO^4$	+	KSH	=	K^2SO^4	+	$C^2H^5.SH$
Äthylschwefels. Kali						Äthylmercaptan.

Weniger glatt entstehen die Mercaptane durch Destillation der Alkohole mit Phosphorpentasulfid: P^2S^5 (Kekulé), z. B.:

$5\,C^2H^5.OH$	+	P^2S^5	=	P^2O^5	+	$5\,C^2H^5.SH$
Äthylalkohol						Äthylmercaptan.

Spuren von Mercaptan (Methylmercaptan) entstehen beim Kochen von Kohl, Teltower Rüben und Spargel mit Wasser und finden sich auch im Harn nach dem Genuß dieser Gemüse. Auch beim Schmelzen der Eiweißstoffe mit Kalihydrat, ebenso bei der Fäulnis derselben werden geringe Mengen von Mercaptanen gebildet.

Die einatomigen Mercaptane oder Thioalkohole sind meist unzersetzt destillierbare, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruch. Der Siedepunkt der Mercaptane liegt wesentlich niedriger, das spez. Gew. dagegen etwas höher als bei den entsprechenden Alkoholen. Die Mercaptane besitzen den Charakter schwacher Säuren, indem das Wasserstoffatom der Hydrosulfylgruppe: SH, leicht durch Metall ersetzt werden kann, und zwar nicht nur wie bei den Alkoholen durch Kalium oder Natrium (s. S. 195), sondern besonders leicht durch Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer. Wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher besonders Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid von den Thioalkoholen gebunden wird, hat man dieselben als „Mercaptane“ (von *mercurio aptum*) bezeichnet. Die Metallderivate der Mercaptane werden Mercaptide genannt, z. B.:

$\left.\begin{matrix}C^2H^5.S\\C^2H^5.S\end{matrix}\right\rangle Hg$	$C^2H^5.SHgCl$
Quecksilbermercaptid	Chlorquecksilbermercaptid.

Bei der Oxydation, besonders mit Salpetersäure, liefern die Mercaptane Sulfonsäuren, indem die Gruppe SH durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff in die einwertige Sulfonsäuregruppe: $SO^3H = \left|\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle S\langle OH$, übergeht, z. B.:

$CH^3—CH^2—SH$	+	$2\,HNO^3$	=	$CH^3—CH^2—SO^3H$	+	$2\,NO$	+	H^2O
Äthylmercaptan				Äthylsulfonsäure.				

Diese Sulfonsäuren sind isomer mit den Ätherschwefligsäuren (s. dort), von denen sie sich durch die direkte Bindung des Schwefels an Kohlenstoff unterscheiden. Durch Reduktion gehen diese Sulfonsäuren wieder in Mercaptane über.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt aus den einatomigen Mercaptanen keine den Ätherschwefelsäuren entsprechende Verbindungen, sondern bildet Disulfide, z. B. $(C^2H^5)^2S^2$. In letztere gehen sie bisweilen auch schon durch Oxydation an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, sowie durch Einwirkung von Jod auf ihre Natriumsalze, über.

Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die einatomigen Mercaptane zu Mercaptalen, bzw. Mercaptolen (s. unten).

Methylmercaptan: $CH^3.SH$, ist in geringer Menge in den menschlichen Darmgasen, in den Exkrementen, sowie in dem Harn nach Genuß von Spargel enthalten. Es entsteht ferner bei der Fäulnis von Leim und Eiweiß. Es siedet bei 20°. Äthylmercaptan: $C^2H^5.SH$, siedet bei 36° und besitzt bei 20° ein spez. Gew. von 0,839. N-Butylmercaptan: $C^4H^9.SH$, findet sich, anscheinend neben Butyldisulfid: $(C^4H^9)^2S^2$, in dem Drüsensekret des Stinkdachses (Beckmann); Siedep. 98°.

Zum Nachweis der Mercaptane dient der penetrante Geruch — vom Äthylmercaptan ist nach E. Fischer und Penzolt noch $^1/_{460\,000\,000}$ mg zu riechen, eine Menge, die viel kleiner ist als die des Natriums, welche spektroskopisch noch nachweisbar ist —, sowie die Grünfärbung, welche die Dämpfe in einer Lösung eines Körnchens Isatin in konzentrierter Schwefelsäure hervorrufen (Rubner). Auch durch Zusammenbringen mit wässeriger Quecksilbercyanidlösung, wobei fast unlösliches Quecksilbermercaptid gebildet wird, lassen sich die Mercaptane erkennen.

Sulfonal: $C^7H^{16}S^2O^4$.

Molekulargewicht: 228 (*228,23 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 36,80; H: 7,07; S: 28,09; O: 28,04.)

Diäthylsulfon-Dimethyl-Methan.

Unter der Bezeichnung „Sulfonal" findet ein von Baumann entdeckter, von Karst arzneilich geprüfter Mercaptanabkömmling als Schlaf- und Beruhigungsmittel Anwendung.

Die Mercaptane vereinigen sich, wie bereits erwähnt, mit Aldehyden unter Austritt von Wasser zu Mercaptalen, mit Ketonen zu Mercaptolen, z. B.:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH^3—CH:O} + 2\,\underset{\text{Mercaptan}}{C^2H^5.SH} = \underset{\text{Mercaptal}}{CH^3—CH{<}^{S.C^2H^5}_{S.C^2H^5}} + H^2O$$

$$\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CO} + 2\,\underset{\text{Mercaptan}}{C^2H^5.SH} = \underset{\text{Mercaptol.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C{<}^{S.C^2H^5}_{S.C^2H^5}} + H^2O$$

Zur Darstellung des Aceton-Diäthylmercaptols wird ein Gemisch aus 2 Tln. Mercaptan und 1 Tle. Aceton mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Schon nach kurzer Einwirkung tritt eine Trübung der Mischung ein, schließlich scheidet sich dieselbe in zwei Schichten, von denen die obere aus Mercaptol, die untere aus dem gebildeten Wasser besteht. Nach der Trennung wird das Mercaptol mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Aceton-Diäthylmercaptol bildet eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

Zur Überführung in Sulfonal wird letzteres Mercaptol mit fünfprozentiger Kaliumpermanganatlösung, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintritt, hierauf im Wasserbade erwärmt, die Mischung heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} S\,.\,C^2H^5 \\ S\,.\,C^2H^5 \end{matrix} \quad + \quad 4\,O \quad = \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO^2\,.\,C^2H^5 \\ SO^2\,.\,C^2H^5 \end{matrix}$$

Aceton-Diäthylmercaptol — Sulfonal.

Die Mercaptole lassen sich auch unter Vermeidung der Darstellung und Isolierung der Mercaptane gewinnen, wenn man alkylunterschwefligsaure Salze mit Salzsäure bei Gegenwart von Aceton behandelt. Die hierbei durch Spaltung gebildeten Mercaptane vereinigen sich im Momente der Entstehung sofort zu den weniger unangenehm riechenden Mercaptolen:

a) $C^2H^5NaS^2O^3 + H^2O = C^2H^5\,.\,SH + NaHSO^4$

b) $2\,C^2H^5\,.\,SH + CH^3{-}CO{-}CH^3 = CH^3{-}C(S\,.\,C^2H^5)^2{-}CH^3 + H^2O$

Aceton — Mercaptol.

26 Tle. äthylunterschwefligsaures Natrium, dargestellt durch Einwirkung von C^2H^5Cl oder C^2H^5Br auf eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, werden zu diesem Zwecke mit 5 Tln. Aceton und etwa 50 Tln. alkoholischer Salzsäure versetzt und die Mischung mehrere Stunden lang in einem geschlossenen Kessel stehen gelassen oder mäßig erwärmt. Zu dieser alkoholischen, etwa 70 Proz. der theoretischen Menge an Mercaptol enthaltenden Lösung setzt man so lange Wasser, bis alles Mercaptol als Öl ausgeschieden ist, welches dann direkt mit Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydiert wird (Bayer u. Co.).

Das Sulfonal bildet farblose, dicke, prismatische Kristalle ohne Geruch, welche bei 125,5° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich in 500 Tln. kalten und in 15 Tln. siedenden Wassers, sowie bei 15° in 133 Tln. Äther und in 65 Tln. Alkohol. 2 Tle. siedender Alkohol lösen einen Teil Sulfonal.

Die Lösungen des Sulfonals reagieren neutral und sind geschmacklos (für manche Personen jedoch schwach bitter schmeckend). Gegen Agenzien ist das Sulfonal sehr beständig. Kalte konzentrierte Schwefelsäure, kochende starke Salpetersäure, Brom, kochende Ätzkalilösungen sind ohne Einwirkung. Mit einer gleichen Menge Cyankalium gemischt und die Mischung in einem trockenen Reagenzglase erhitzt, entwickelt das Sulfonal penetranten Mercaptangeruch; der Rückstand liefert die Rhodanreaktion. Mit etwas Kohlepulver im Reagenzglase erhitzt, liefert das Sulfonal Mercaptangeruch und sauer reagierende Dämpfe von Ameisensäure, Essigsäure und schwefliger Säure.

Prüfung. Die Reinheit des Sulfonals ergibt sich durch die äußere Beschaffenheit: trockene, farb- und geruchlose Kristalle —, den Schmelzpunkt: 125,5° —, die Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion seiner Lösungen. Die heiß bereitete und nach dem Erkalten filtrierte wässerige Lösung des Sulfonals werde weder durch Chlorbaryum-, noch durch Silbernitratlösung verändert. Die durch einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) in 10 ccm der erkalteten wässerigen Sulfonallösung hervorgerufene Rosafärbung verschwinde nicht sogleich (fremde organische Verbindungen).

Trional: $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO^2\,.\,C^2H^5 \\ SO^2\,.\,C^2H^5 \end{matrix}$, Methylsulfonal, aus Methyl-Äthylketon und Äthylmercaptan, entsprechend dem Sulfonal dargestellt, bildet

farblose, geruchlose, glänzende Kristalltafeln, die bei 76° schmelzen und sich in 320 Tln. kalten Wassers, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Äther lösen.

Tetronal: $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO^2.C^2H^5\\SO^2.C^2H^5\end{matrix}$, aus Diäthylketon und Äthylmercaptan, entsprechend dem Sulfonal dargestellt, bildet farb- und geruchlose, glänzende Kristallblätter, die bei 89° schmelzen und sich in 450 Tln. kalten Wassers, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Äther lösen.

Trional und Tetronal werden an Stelle von Sulfonal arzneilich angewendet; die Prüfung ist entsprechend der des Sulfonals auszuführen.

Sulfonal, Trional und Tetronal gehen entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge in den Harn über. Derselbe zeigt meist eine rote Färbung und zeigt das Spektrum des Hämatoporphyrins (s. dort).

e) Äther.

Mit dem Namen „Äther" bezeichnet man eine Gruppe flüchtiger, in ihren kohlenstoffärmeren Vertretern leicht entzündlicher Stoffe, welche aufzufassen sind als Verbindungen zweier einwertiger Alkoholradikale (Alkyle) mit einem Atom Sauerstoff, oder als einatomige Alkohole, deren Hydroxylwasserstoff durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

$O<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$	$C^2H^5.OH$	$C^2H^5.O.C^2H^5$
Methyläther	Äthylalkohol	Äthyläther.

Die Äther lassen sich auch als die Oxyde der Alkoholradikale oder als Anhydride der einatomigen Alkohole (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. H^2O) auffassen.

Sind die beiden Alkoholradikale, welche in den Äthern durch Sauerstoff miteinander verbunden sind, die gleichen, so bezeichnet man einen solchen Äther als einen einfachen, sind dieselben verschiedene, so wird der Äther ein gemischter genannt, z. B.:

Einfache Äther		Gemischte Äther	
$O<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$	$O<\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$	$O<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}$	$O<\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}$
Methyläther	Äthyläther	Methyl-Äthyläther	Äthyl-Amyläther.

Bildung und Darstellung der Äther. Zur Darstellung der Äther dienen folgende Methoden:

1. Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf die Jodverbindungen der Alkoholradikale (Würtz), z. B.:

$2\,CH^3J$	+	Ag^2O	=	$CH^3.O.CH^3$	+	$2\,AgJ$
Jodmethyl		Silberoxyd		Methyläther		Jodsilber.

2. Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradikale auf die Natriumverbindungen der Alkohole (die Ethylate oder Alkylate) — Williamson — z. B.:

C^2H^5J	+	$C^2H^5.ONa$	=	$C^2H^5.O.C^2H^5$	+	NaJ
Jodäthyl		Natriumäthylat		Äthyläther		Jodnatrium.

Wird das Natriumäthylat, wie im vorstehenden Beispiele, durch die Jodverbindung des gleichen Alkoholradikales zersetzt, so ist der entstehende

Äther ein einfacher, ist letzteres dagegen ein verschiedenes, so wird ein gemischter Äther gebildet, z. B.:

$C^5H^{11}J$ + $C^2H^5.ONa$ = $C^5H^{11}.O.C^2H^5$ + NaJ
Jodamyl Natriumäthylat Amyl-Äthyläther Jodnatrium.

3. Die am häufigsten angewendete und zugleich älteste Methode der Darstellung der einfachen Äther besteht darin, daß man den betreffenden Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und dann von dem gleichen Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit so viel zufließen läßt, als von letzterer abdestilliert. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf den betreffenden Alkohol entsteht zunächst eine Alkylschwefelsäure, welche sich ihrerseits bei erhöhter Temperatur mit dem zufließenden Alkohol zu einem Äther und zu Schwefelsäure umsetzt (Williamson), z. B.:

$C^2H^5.OH$ + H^2SO^4 = $C^2H^5.HSO^4$ + H^2O
Äthylalkohol Äthylschwefelsäure

$C^2H^5.HSO^4$ + $C^2H^5.OH$ = $C^2H^5.O.C^2H^5$ + H^2SO^4
Äthylschwefelsäure Äthylalkohol Äthyläther.

An Stelle der Äthylschwefelsäure ist zur technischen Darstellung der Äther von Krafft u. Roos die Benzolsulfosäure: $C^6H^5.SO^3H$, empfohlen, welche bei 140° sich gegen Alkohol ähnlich verhält wie die Äthylschwefelsäure:

$C^6H^5.SO^3H + C^2H^5.OH = H^2O + C^6H^5.SO^3.C^2H^5$
$C^6H^5.SO^3.C^2H^5 + C^2H^5.OH = C^2H^5.O.C^2H^5 + C^6H^5.SO^3H.$

Da auch hier die Benzolsulfosäure regeneriert wird, so gestaltet sich diese Reaktion ebenfalls zu einer kontinuierlichen. Die Äthergewinnung soll nach diesem Verfahren ausgiebiger sein als nach der Williamsonschen Methode.

Die Äther sind neutral reagierende, in Wasser wenig lösliche, sehr beständige Verbindungen, deren Siedepunkte wesentlich niedriger liegen als die der entsprechenden Alkohole. Ähnliches gilt, wenn auch in geringerem Umfange, vom spez. Gew. Ammoniak, Ätzalkalien, Natrium, verdünnte Säuren, Phosphorsäureanhydrid usw. wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein. Auch gegen Oxydationsmittel erweisen sie sich im allgemeinen widerstandsfähiger als die Alkohole. Durch Erhitzen mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, werden die Äther in Alkohole zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie dieselben Produkte wie die entsprechenden Alkohole. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen Alkylchloride, z. B.:

$$(C^2H^5)^2O + PCl^5 = 2\,C^2H^5.Cl + POCl^3.$$

Bei der Sättigung mit Jodwasserstoff bei 0° liefern die Äther Jodalkyl und Alkohol, und zwar entsteht bei gemischten Äthern stets das Jodid des kohlenstoffärmeren Alkoholradikales, z. B.:

$$C^2H^5.O.CH^3 + HJ = C^2H^5.OH + CH^3J.$$

Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure werden beide Alkoholradikale in Jodalkyle übergeführt. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt in der Wärme Alkylschwefelsäuren. Sonstige Eigenschaften s. Äthyläther.

Zu den einfachen Äthern der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+1}.O.C^nH^{2n+1}$ zählen:

		Siedep.
Methyläther	$CH^3.O.CH^3$	$-23{,}6^0$
Äthyläther	$C^2H^5.O.C^2H^5$	$+34{,}9^0$
N.-Propyläther	$C^3H^7.O.C^3H^7$	90^0
N.-Butyläther	$C^4H^9.O.C^4H^9$	$140{,}5^0$
Isoamyläther	$C^5H^{11}.O.C^5H^{11}$	173^0
—	—	
—	—	
		Schmelzp.
Cetyläther	$C^{16}H^{33}.O.C^{16}H^{33}$	57^0

Der **Methyläther:** $CH^3.O.CH^3$, welcher metamer mit dem Äthylalkohol: $C^2H^5.OH$, ist, bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Zur Darstellung desselben erhitzt man in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben ein Gemisch aus 1,3 Tln. Methylalkohol und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und leitet das entweichende Gas durch Natronlauge. Farbloses, ätherartig riechendes, bei -24^0 verdichtbares Gas vom spez. Gew. 1,617 (Luft = 1). Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure 600 Vol. des Gases.

Der **Methyl-Äthyläther:** $CH^3.O.C^2H^5$, siedet bei $+11^0$. Derselbe wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumäthylat oder von Jodäthyl auf Natriummethylat in äquivalenten Mengen gewonnen. Die hierbei entwickelten Dämpfe sind zunächst durch verdünnte Natronlauge von 15^0, dann durch ein Chlorcalciumrohr und endlich in ein durch Kältemischung stark abgekühltes Gefäß zu leiten. Von Richardson als Anästheticum empfohlen.

Äthyläther: $C^2H^5.O.C^2H^5$.

Molekulargewicht: 74 (*74,08 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 64,79; H: 13,61; O: 21,60.)

Syn.: *Aether, Aether sulfuricus, Naphta vitrioli*, Äther, Schwefeläther.

Geschichtliches. Der Äthyläther, gewöhnlich schlechtweg Äther genannt, ist zuerst von Valerius Cordus im Jahre 1540 als *Oleum vitrioli dulce* durch Destillation gleicher Volume Alkohol und Schwefelsäure dargestellt worden. Diese Entdeckung blieb jedoch unbeachtet und wurde daher der Äther im Jahre 1730 von neuem durch Apotheker Frobenius in London entdeckt.

Da man den Äther als umgewandelte Schwefelsäure betrachtete, so bezeichnete man ihn, zur Unterscheidung von anderen Ätherarten, als Schwefeläther oder *Aether sulfuricus*. Val. Rose zeigte im Jahre 1800, daß der Äther keinen Schwefel enthalte. Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Bildung dieser Verbindung studierten besonders Saussure, Boullay, Dumas, Mitscherlich, Liebig und andere. Die heutigen Ansichten über die Bildung des Äthers sind hauptsächlich durch Williamson im Jahre 1851 begründet worden.

Darstellung. Die Darstellung des im Handel befindlichen Äthyläthers geschieht gegenwärtig ausschließlich in chemischen Fabriken, und zwar im wesentlichen nach dem unter 3. im vorstehenden beschriebenen Williamsonschen Verfahren. In einigen Fabriken soll die Methode von Krafft und Roos (s. S. 323) zur Anwendung kommen. Man erhitzt in einer innen ver-

bleiten, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Destillierblase ein Gemisch aus 9 Gew.-Tln. konzentriertester Schwefelsäure und 5 Gew.-Tln. Alkohol von 96 Proz. zum Sieden (etwa auf 140 bis 145°) und läßt alsdann vermittelst eines Bleirohres, welches in die siedende Flüssigkeit eintaucht, derartig Alkohol in dieselbe einfließen, daß das Sieden nicht unterbrochen wird. Das Erhitzen des Alkohol-Schwefelsäuregemisches geschieht gewöhnlich durch gespannte Wasserdämpfe, welche in einen die Destillierblase umgebenden Dampfmantel eingeleitet werden. Die Destillierblase und die Kühl- und Kondensationsvorrichtung befinden sich in gesonderten, von außen beleuchteten Räumen.

Wie bereits oben erwähnt, bildet sich beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure zunächst Äthylschwefelsäure und Wasser:

I. $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = H^2O + C^2H^5.HSO^4$
Äthylalkohol — Äthylschwefelsäure.

Der Prozeß vollendet sich jedoch nicht vollständig im Sinne obiger Gleichung, sondern es bleibt stets eine gewisse Menge Schwefelsäure und Alkohol unverändert. Erwärmt man daher das Gemisch, so geht zunächst Wasser und ein Teil des unveränderten Alkohols über, bis bei etwa 140 bis 145°, dem Siedepunkte des Gemisches, die Äthylschwefelsäure auf den noch vorhandenen Alkohol unter Bildung von Äthyläther und Regeneration von Schwefelsäure einwirkt:

II. $C^2H^5.HSO^4 + C^2H^5.OH = C^2H^5.O.C^2H^5 + H^2SO^4$
Äthylschwefelsäure — Äthylalkohol — Äthyläther.

Letzterer Prozeß verläuft so lange, als noch unveränderter Alkohol in der siedenden Flüssigkeit vorhanden ist. Beginnt es an Alkohol zu mangeln, so zersetzt sich die Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure:

$C^2H^5.HSO^4 = H^2SO^4 + C^2H^4$
Äthylschwefelsäure — Äthylen.

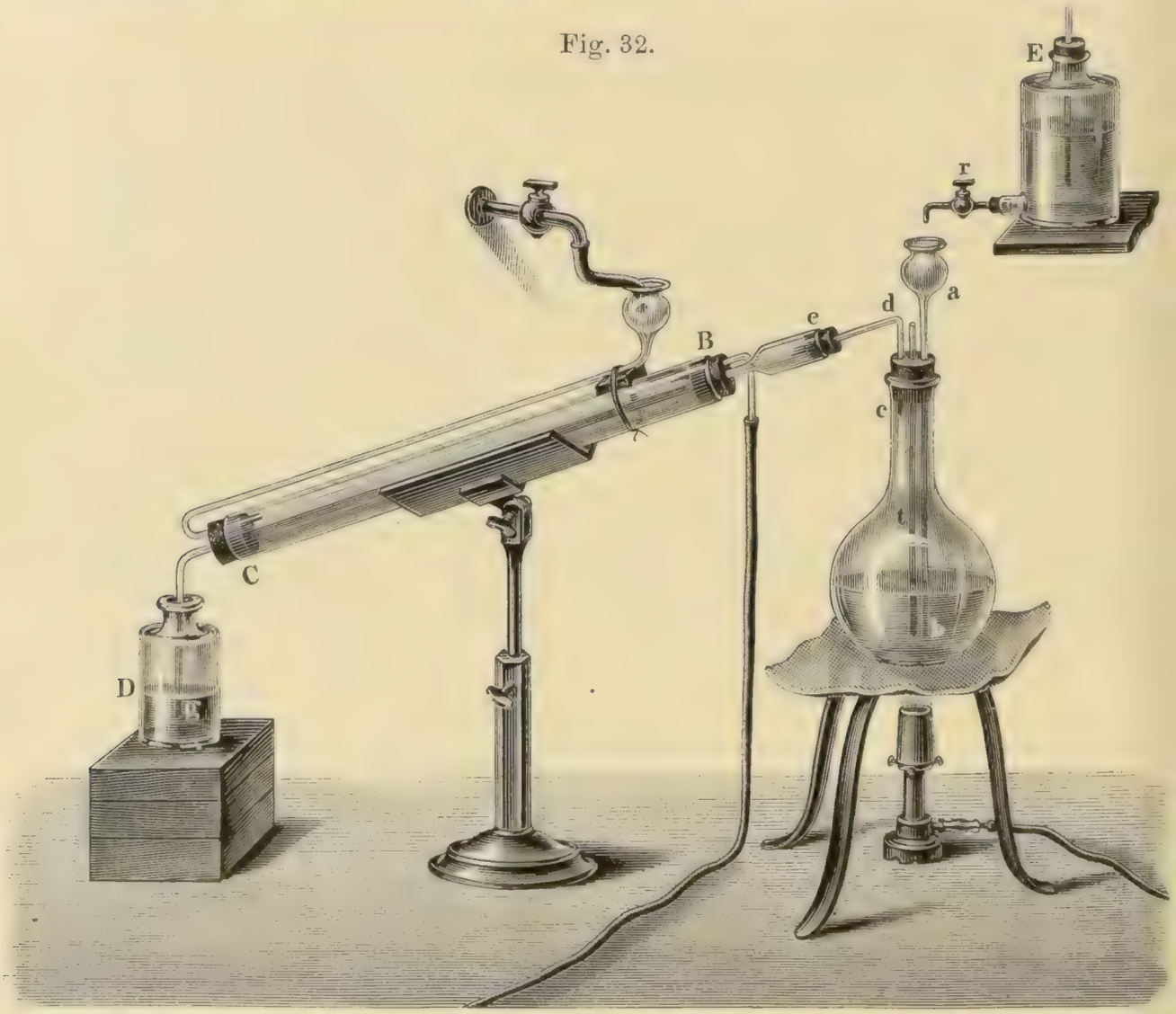
Da bei dem Ätherbildungsprozeß die Schwefelsäure regeneriert wird und daher als solche in der Destillierblase verbleibt, so kann dieselbe zur Erzeugung neuer Äthermengen dienen, wenn man in dem Maße, wie der gebildete Äther abdestilliert, Alkohol zu der stets siedenden Flüssigkeit zufließen läßt. Letzterer wird alsdann von der regenerierten Schwefelsäure nach Gleichung I. wieder in Äthylschwefelsäure verwandelt, die ihrerseits dann nach Gleichung II. mit unverändertem Alkohol abermals Äther liefert. Hierdurch erklärt es sich, daß eine verhältnismäßig kleine Menge Schwefelsäure imstande ist, ein großes Quantum Alkohol in Äther zu verwandeln. Der Ätherbildungsprozeß würde sich sogar bis ins Unendliche fortsetzen, wenn nicht einesteils die Schwefelsäure durch den zunehmenden Wassergehalt an ihrer ätherifizierenden Kraft einbüßte, und anderenteils nicht sekundäre Prozesse der Ätherbildung eine Grenze zögen. Trotzdem vermögen im Großbetriebe 600 kg Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. in 40 Tagen 40000 kg Alkohol von 96 Proz. zu ätherifizieren.

Mangelt es während der Ätherdarstellung an Alkohol, oder steigt die Temperatur während derselben über 145°, oder wird schließlich die Schwefelsäure zu wasserhaltig, so entsteht, neben Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid, Äthylen, welches durch Polymerisation zum Teil in festes Ätherin (Schmelzp. 110°, Siedep. 260°) und in flüssiges Ätherol, beide von der Formel: $(C^2H^4)^n$, übergeht. Neben letzteren Verbindungen gehen mit dem Äther bei dessen Darstellung auch kleine Mengen von Schwefligsäure-Äthyläther: $(C^2H^5)^2SO^3$, und von Schwefelsäure-Äthyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, über

Ein Gemisch aus letzteren Äthern mit Ätherin und Ätherol, sowie mit ketonartigen Verbindungen bezeichnete man früher als schweres Weinöl.

Das nach vorstehenden Angaben erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in eine untere, wässerige, nur wenig Äther enthaltende Schicht und in eine obere, welche aus wasser- und alkoholhaltigem Äthyläther besteht, dem kleine Mengen von schwefliger Säure, und unter Umständen auch von Ätherin, Ätherol und Äthern der schwefligen Säure und der Schwefelsäure beigemengt sind. Zur weiteren Reinigung schüttelt man den von dem Wasser abgehobenen Äther mit Kalkmilch, um hierdurch die schweflige Säure zu binden,

Fig. 32.



die Äther der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zu zerlegen und den Alkohol größtenteils zu entfernen.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Äthers pflegt man den durch die Kühlvorrichtung verdichteten Rohäther zur Neutralisation und Waschung direkt in einen mit Kalkmilch beschickten, geschlossenen Behälter einzuleiten und dessen Inhalt dann in bestimmten Zeitabschnitten in den Rektifikationsapparat abzulassen. Zur Rektifikation, welche im Wasserbade ausgeführt wird, dienen Kolonnenapparate (s. S. 217). Die auf diese Weise durch fraktionierte Destillation von Alkohol befreiten Ätherdämpfe werden, nach ihrem Austritt aus dem Kolonnenapparat, durch Überleiten über Chlorcalcium getrocknet und schließlich durch eine besondere Kühlvorrichtung verdichtet.

Soll der Äther für wissenschaftliche Zwecke vollkommen von Alkohol und Wasser befreit werden, so ist derselbe zunächst zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit kleinen Mengen Wasser auszuschütteln, dann mit

Chlorcalcium zu entwässern, hierauf mit etwas blankem Natrium in dünnen Scheiben zu versetzen und schließlich nach mehrtägiger Berührung damit im Wasserbade zu rektifizieren.

Um Äthyläther im kleinen darzustellen, bedient man sich des durch Fig. 32 veranschaulichten, dem Fabrikbetriebe nachgebildeten Apparates. Das Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure wird in einem Kolben erhitzt, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die eine Öffnung desselben enthält das zum Kühler führende Abzugsrohr *d*, die zweite ein bis in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer *t* und die dritte ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr *ab*, durch welches der Alkohol aus dem Reservoir *E* während des Prozesses langsam zufließt.

Die Ätherbildung aus Alkohol erfolgt nicht allein durch die Einwirkung von Schwefelsäure, sondern auch durch andere anorganische, wenig flüchtige Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, welche in ähnlicher Weise wirken. Auch einige Halogenverbindungen und Sulfate verschiedener Metalle, z. B. des Zinks, Zinns, Quecksilbers, Aluminiums, Eisens usw., sind imstande, kleine Mengen von Äthyläther zu bilden, wenn sie mit Alkohol erhitzt werden. Diese Salze zerfallen hierbei in basische Verbindungen und freie Säuren, welche ihrerseits dann, ähnlich wie die Schwefelsäure, in gewissem Umfange ätherifizierend auf den Alkohol wirken.

Eigenschaften. Der Äthyläther ist ein farbloses, dünnflüssiges, lichtbrechendes Liquidum von eigenartigem, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Der Äther verdampft unter starker Wärmeentziehung. Bei gewöhnlicher Temperatur in etwas größerer Menge verdunstet, bewirkt er eine Abkühlung bis weit unter 0°. Er siedet bei 34,9°. Die Spannung des Ätherdampfes beträgt bei:

−20°	= 67,0 mm	30°	= 637,0 mm
0	= 182,3 „	50	= 1268,0 „
+10	= 286,5 „	100	= 4920,4 „
20	= 434,8 „		

Der Dampf des Äthers ist, ebenso wie dieser selbst, sehr leicht entzündlich, er brennt mit leuchtender Flamme; mit Luft vermengt, veranlaßt er bei der Entzündung heftige Explosionen. Der Ätherdampf zeigt gegen empfindliches, mit absolutem Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier schwach alkalische Reaktion.

Das spez. Gew. des Ätherdampfes beträgt 2,585 (Luft = 1), das des flüssigen Äthers bei 0° 0,736; bei 12,5° 0,723; bei 15° 0,7198; bei 20° 0,716. Bei −99° bleibt der Äther noch flüssig. Bei −129° verwandelt er sich in eine weiße, kristallinische Masse, die bei −117,4° schmilzt (Olszewski).

Mit Alkohol ist der Äther in jedem Mengenverhältnis mischbar, nicht dagegen mit Wasser, von dem bei 15° 10 Vol. nur 1 Vol. Äther lösen. Schüttelt man daher gleiche Volume Wasser und möglichst alkoholfreien Äther, so scheidet sich das Gemisch beim ruhigen Stehen schnell wieder in zwei Schichten, von denen die untere eine gesättigte Lösung von Äther in Wasser (1 : 10), die obere eine gesättigte Lösung von Wasser in Äther (1 : 60) ist (bei 15°).

Schwefel und Phosphor lösen sich nur wenig in Äther, dagegen werden Brom, Jod, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platin-

chlorid, Ammoniak und viele andere anorganische Verbindungen reichlich davon gelöst. Auch für zahlreiche organische Stoffe, wie z. B. für die meisten Harze, die Fette, die fetten Öle, das Paraffin, das Wachs, viele Alkaloide usw., ist der Äther ein gutes Lösungsmittel.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Äthyläther widerstandsfähiger als der Äthylalkohol, jedoch werden geringe Mengen davon durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zu Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure oxydiert. Gleichzeitig entstehen kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, Vinyläther: $C^2H^3.O.C^2H^3$, Vinylalkohol: $C^2H^3.OH$, und Äthylperoxyd: $(C^2H^5)^2O^2$(?). Infolge dieser Veränderung nimmt der Äthyläther allmählich eine schwach saure Reaktion an, wenn er längere Zeit in Luft enthaltenden Flaschen aufbewahrt wird. Ferner übt solcher Äther eine oxydierende Wirkung aus: Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und aus Jodoform, ja es kann derselbe unter Umständen sogar explosible Eigenschaften annehmen. Schneller vollzieht sich die Oxydation des Äthers bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Platinschwamm. Ozon bildet ein explosibles Äthylperoxyd.

Schwefelsäureanhydrid wird von wasserfreiem Äther begierig absorbiert unter Bildung von Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$, Schwefelsäure-Äthyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, und Äthionsäure: $\begin{matrix} CH^2.O.S^3OH \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{matrix}$, einer zweibasischen, leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfallenden Säure. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen auf den Äthyläther ein und führt ihn in ein Gemisch von Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$, und Isäthionsäure: $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{matrix}$, einer einbasischen, zerfließliche Nadeln bildenden Säure, über (vgl. S. 221).

Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf Äthyläther ein; unter lebhafter Entwickelung roter Dämpfe werden dabei Essigsäure, Oxalsäure, Salpetrigsäure-Äthyläther: $C^2H^5.O.NO$, Kohlensäure usw. gebildet. Auch Chromsäure, sowie Platinmohr wirken oxydierend auf Äther ein unter Bildung von Essigsäure und anderen Verbindungen.

Sättigt man den Äthyläther mit Chlorwasserstoffgas und unterwirft die Lösung alsdann der Destillation, so werden reichliche Mengen von Chloräthyl: C^2H^5Cl, gebildet. In analoger Weise wirken auch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Chlor wirkt im Lichte mit außerordentlicher Heftigkeit auf Äthyläther ein. Mäßigt man die Einwirkung durch Abschluß des Lichtes und durch sorgfältige Abkühlung, so entstehen Substitutionsprodukte, indem ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt wird. Der Monochloräthyläther: $CH^3—CHCl.O.CH^2—CH^3$, siedet bei 97,5°, der Dichloräthyläther: $CH^2Cl—CHCl.O.CH^2—CH^3$, bei 145°.

Eine Lösung von Brom in wasserfreiem Äthyläther erstarrt beim starken Abkühlen zu einer roten, leicht zersetzbaren, kristallinischen Verbindung von der Formel $(C^4H^{10}O)^2Br^6$.

Bei der langsamen Verbrennung des Ätherdampfes mittels einer glühenden Platinspirale werden Kohlensäureanhydrid, Wasser, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure und Hexaoxymethylenhyperoxyd: $(CH^2O)^6O^3 + 3H^2O$,

gebildet. Letztere Verbindung kristallisiert in rhombischen, bei 51° schmelzenden Prismen, deren Lösung einige Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, z. B. Abscheidung von Jod aus Jodkaliumlösung, zeigt.

Kalium und Natrium wirken auf wasserfreien Äther nicht ein. Ätzkalilösung führt bei Gegenwart von Luft den Äthyläther allmählich in Kaliumacetat über.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser wird der Äthyläther in Äthylalkohol verwandelt. Beim Leiten des Ätherdampfes durch ein glühendes Rohr findet vollständige Zersetzung desselben statt, indem neben Aldehyd und Wasser, Acetylen, Äthylen, Sumpfgas und andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Auch beim Erhitzen auf 550° liefert der Äther große Mengen von Aldehyd.

Ähnlich wie der Äthylalkohol vermag auch der Äthyläther sich mit verschiedenen Metallchloriden und Metallbromiden, wie z. B. mit Zinnchlorid, Antimonchlorid, Aluminiumbromid usw., zu kristallinischen Verbindungen zu vereinigen, in denen er die Rolle des Kristallwassers spielt.

Vermischt man Äther mit Chloroform in äquivalenten Mengen, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, vielleicht infolge der Bildung eines labilen Additionsproduktes $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} CCl^3 \\ H \end{matrix}$.

Aufbewahrung. Wegen der großen Flüchtigkeit und der Feuergefährlichkeit des Äthers ist sowohl bei der Aufbewahrung desselben, als auch bei dem Hantieren damit große Vorsicht anzuwenden. Man vermeide sorgfältig die Annäherung brennender Stoffe und bewahre ihn an einem kühlen, gesonderten Orte in starkwandigen, gut verschlossenen Gefäßen im Dunkeln auf.

Anwendung. Der Äthyläther findet als Anästhetikum arzneiliche Anwendung, da das Einatmen seines Dampfes Bewußtlosigkeit und Empfindungslosigkeit hervorruft. Sonst wird der Äther besonders als Lösungsmittel, z. B. von Dinitrocellulose, Alkaloiden usw., benutzt. Eine Mischung aus 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. und 1 Tl. Äther findet als Ätherweingeist, Hoffmannsche Tropfen oder *Spiritus aethereus* arzneiliche Anwendung.

Der im Handel vorkommende Äthyläther besitzt, je nachdem er geringe Mengen von Wasser und von Alkohol enthält oder nicht, ein höheres oder niedrigeres spez. Gew.

Der nach der *Pharmac. germ. Ed. IV* offizinelle Äther ist nahezu ein absoluter, er besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,720.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen Äthers ergibt sich außer durch den Siedepunkt und das spez. Gew. noch durch folgende Kennzeichen:

Der Äther sei vollständig farblos und verflüchtige sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Uhrglas).

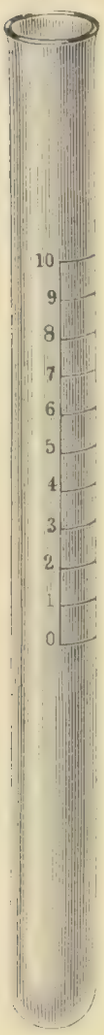
Neutrale Reaktion. Mit einem gleichen Volum sehr verdünnter, empfindlicher, blauer Lackmuslösung geschüttelt, verursache der Äther keine Rotfärbung. Die Prüfung des Äthers mit blauem Lackmuspapier ist von geringerer Empfindlichkeit, es sei denn, daß man den feuchten Beschlag, welcher beim freiwilligen Verdunsten von 5 ccm Äther auf einem Uhrglase verbleibt, damit prüft. Zur Entfernung des Säuregehaltes versetze man den

Äther mit wenig Ätzkalkpulver (1 : 100), lasse einen bis zwei Tage stehen und rektifiziere im Wasserbade.

Fuselöl, Amyläther. Gießt man allmählich einige Gramm Äther auf einen Bausch Watte und läßt ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verbleibe kein fremdartiger, fuseliger Geruch. Trägt man vorsichtig 2 ccm Äther in 2 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure ein, so entstehe eine vollständig farblose, auch nach längerem Stehen sich nicht färbende Lösung.

Wasser. Der offizinelle Äther von 0,720 spez. Gew. bei 15° enthält nur Spuren von Wasser, macht daher frisch geglühtes Kaliumcarbonat nicht feucht, wenn letzteres längere Zeit damit in Berührung bleibt. Empfindlicher noch als das Kaliumcarbonat ist zur Prüfung auf Wasser das gepulverte, zuvor getrocknete Tannin, welches, mit wasserhaltigem Äther geschüttelt, alsbald sirupartig wird. Vollkommen entwässerter, rein weißer Kupfervitriol färbt sich in wasserhaltigem Äther mehr oder minder stark bläulich.

Fig. 33.



Die empfindlichste Prüfung des Äthers auf Wasser ist die mit einem Scheibchen blanken Natriums (unter Petroleumäther geschnitten: allmähliche Abscheidung von Natriumhydroxyd). Enthält der Äther auch noch Alkohol in etwas beträchtlicherer Menge, so nimmt die Abscheidung eine gelbliche Färbung an.

Alkohol. Der offizinelle Äther enthält sehr geringe Mengen von Alkohol. Ist der Alkoholgehalt des Äthers ein beträchtlicherer, so wird sich dies einesteils durch ein höheres spez. Gew., anderenteils durch eine größere Löslichkeit in Wasser anzeigen. Schüttelt man 10 Vol. Äther bei 15° mit 10 Vol. Wasser, so zeigt sich bei normalem Äther nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die untere, wässerige Schicht höchstens nur um 1 Vol. vermehrt; enthält der Äther dagegen mehr als 1 Proz. Alkohol, so ist die Zunahme der wässerigen Schicht eine viel beträchtlichere. Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich eines graduierten Rohres von beistehender Gestalt (Fig. 33). Man füllt zu diesem Zwecke das Röhrchen mittels einer kleinen Spritzflasche zunächst so weit mit Wasser von 15°, daß der tiefste Punkt des Wasserniveaus mit dem Teilstrich 0 zusammenfällt, füllt alsdann den Raum vom Teilstriche 0 bis 10 in gleicher Weise mit dem zu prüfenden Äther, verschließt das Rohr mit einem Kork, schüttelt kräftig durcheinander und überläßt schließlich das Gemisch der Ruhe. Die Zunahme der unteren, wässerigen Schicht, am tiefsten Punkte des Wasserniveaus abgelesen, beträgt bei gutem Äther nur einen Teilstrich.

Aldehyd, Vinylalkohol. 2 g festes, zu erbsengroßen Stücken frisch zerstoßenes Kalihydrat werde bei Lichtabschluß von 10 ccm Äther innerhalb einer Stunde nicht gelb gefärbt.

Peroxyde, Vinylalkohol usw. Wird 1 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10), die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser bereitet ist, mit 10 ccm Äther, geschützt vor Licht, in einem mit Glasstopfen verschlossenen, möglichst angefüllten Gefäß geschüttelt, so trete innerhalb einer Stunde keine Gelbfärbung ein.

Diese, das Kalihydrat und die Jodkaliumlösung gelb färbenden Verunreinigungen (s. S. 328) werden durch Schütteln des Äthers mit festem Kalihydrat oder mit Kalilauge und darauf folgendes Rektifizieren entfernt. Bei längerer Aufbewahrung nimmt jedoch auch der in letzterer Weise ge-

reinigte Äther leicht wieder die Eigenschaft an, Kalihydrat zu färben und aus Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden. Über das Vorkommen von Vinylalkohol in Äther siehe Vinylalkohol.

Aether pro narcosi.

Der als Anästhetikum verwendete Äther soll in braunen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen von 150 ccm Inhalt an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte aufbewahrt werden.

Die Prüfung dieses Narkoseäthers entspricht der des gewöhnlichen Äthers, nur lasse man zur Ermittelung der neutralen Reaktion 20 ccm auf einem Uhrglase verdunsten und dehne die Reaktion mit festem Kalihydrat auf sechs, die mit Jodkaliumlösung auf drei Stunden aus.

Die Prüfung auf Aldehyd und Vinylalkohol kann in dem Narkoseäther empfindlicher dadurch ausgeführt werden, daß man 5 ccm davon mit einigen Tropfen Nesslerschem Reagens schüttelt: Gelbrote, bald grau werdende Ausscheidung. Auch durch Schütteln von 5 ccm Äther mit 1 ccm ammoniakalischer Silbernitratlösung (s. S. 236) in einem mit Glasstopfen geschlossenen Glase und Stehenlassen im Dunkeln lassen sich nach kurzer Zeit Spuren von Aldehyd und Vinylalkohol durch die eintretende Graufärbung nachweisen.

Die Reaktion mit Jodkaliumlösung wird wesentlich verschärft, wenn man derselben eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Tropfen auf 10 ccm) zufügt.

Die kohlenstoffreicheren Äther haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden. Dieselben sind meist farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften mehr oder minder dem Äthyläther gleichen.

Der Normal-Propyläther: $CH^3—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^3$, siedet bei 90°; der Isopropyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.O.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 69°; der Normal-Butyläther: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 140 bis 141°; der Isobutyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2.O.CH^2—CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 122°; der Isoamyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 173°.

Der Cetyläther: $(C^{16}H^{33})^2O$, bildet glänzende Blättchen, die bei 57° schmelzen und bei etwa 300° unter geringer Zersetzung sieden.

Sulfäther oder Thioäther.

Als Sulfäther oder Thioäther bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche aufzufassen sind als Äther, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.:

$O<\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$	$S<\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$
Äthyläther	Thioäthyläther.

Dieselben sind farblose, mit Wasser nicht mischbare, gewöhnlich höchst unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, den Jodiden der einwertigen Alkoholradikale und mit zwei Atomen der Halogene verbinden. Nach dem Behandeln mit Kupferpulver bei 250 bis 280° sollen die Thioäther einen ätherischen, nicht unangenehmen Geruch besitzen (Finckh). Der Siedepunkt der Thio-

äther liegt wesentlich höher als der der entsprechenden Thioalkohole. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nehmen sie, je nach der Konzentration der Säure, ein oder zwei Atome Sauerstoff auf und gehen hierdurch in dickflüssige, leicht lösliche Oxyde [z. B. $(C^2H^5)^2SO$], bezüglich in kristallisierbare Sulfone [z. B. $(C^2H^5)^2SO^2$] über. Der zweiwertige Schwefel: $S<$, geht hierbei in den vierwertigen Schwefel: $>S=O$, $>S\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$, über.

Die Thioäther entstehen bei der Einwirkung der Jodüre der einwertigen Alkoholradikale auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium (Regnault), z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2S = (C^2H^5)^2S + 2\,KJ.$$

Thioäther entstehen ferner durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze mit wässeriger Einfach-Schwefelkaliumlösung, durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Natriumverbindungen der Mercaptane, sowie durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid: P^2S^5, auf den Äther.

Methylsulfid: $(CH^3)^2S$, findet sich in geringer Menge im amerikanischen Pfefferminzöl (Power); es siedet bei 37,5°; spez. Gew. 0,845 bei 21°. Äthylsulfid: $(C^2H^5)^2S$, kommt im Hundeharn vor, und zwar als Zersetzungsprodukt einer Verbindung $(C^2H^5)^2S.CH^3.OH$ (J. Abel); es siedet bei 91 bis 92°; spez. Gew. 0,837 bei 20°. Isoamylsulfid: $(C^5H^{11})^2S$, siedet bei 216°; spez. Gew. 0,843 bei 20°.

Trimethylsulfinjodid: $(CH^3)^2S.CH^3J$, durch direkte Vereinigung von $(CH^3)^2S$ und CH^3J darstellbar, bildet farblose Prismen, das daraus durch feuchtes Ag^2O darstellbare Trimethylsulfinhydroxyd: $(CH^3)^2S.CH^3.OH$, ein stark alkalisches, öliges Liquidum. Triäthylsulfinjodid: $(C^2H^5)^2S.C^2H^5J$, bildet rhombische Tafeln, das Triäthylsulfinhydroxyd: $(C^2H^5)^2S.C^2H^5.OH$, zerfließliche, stark basische Kristalle. Über die Asymmetrie der Trialkylsulfoniumbasen s. S. 63.

Dimethylsulfon: $(CH^3)^2SO^2$, schmilzt bei 109° und siedet bei 238°. Diäthylsulfon: $(C^2H^5)^2SO^2$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 72° schmelzende, sublimierbare Tafeln.

Die Sulfone sind isomer mit den zusammengesetzten Äthern der im freien Zustande wenig beständigen Sulfinsäuren. Letztere enthalten die einwertige Sulfingruppe: $SO-OH$. Durch Aufnahme von Sauerstoff gehen sie leicht in die Sulfonsäuren (s. S. 319) über:

$CH^3-SO-OH$ $\qquad$ $CH^3-SO-OCH^3$ $\qquad$ $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

Methylsulfinsäure $\qquad$ Methylsulfinsäure-Methyläther $\qquad$ Dimethylsulfon.

Die Sulfinsäuren bilden die ersten Oxydationsprodukte der Mercaptane. Ihre Natriumsalze entstehen bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die trockenen Natriummercaptide:

$$C^2H^5-SNa + O^2 = C^2H^5-SO-ONa,$$

die Zinkverbindungen durch Einwirkung von SO^2 auf die Zinkalkyle:

$$2\,SO^2 + (C^2H^5)^2Zn = (C^2H^5.SO^2)^2Zn.$$

Durch Jodalkyl werden die Natriumsalze der Sulfinsäuren in Sulfone verwandelt.

Alkylpolysulfide entstehen als knoblauchartig riechende, ölige Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Jodalkylen auf eine alkoholische Lösung von Alkalipolysulfid, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2S^2 = (C^2H^5)^2S^2 + 2\,KJ.$$

f) Aldehyde.

1. Einfache Aldehyde: $C^nH^{2n}O$ oder $C^nH^{2n+1}.CH:O$.

Die einfachen Aldehyde (auch schlechtweg Aldehyde genannt) sind Verbindungen, welche in der Mitte stehen zwischen den primären einatomigen Alkoholen und den einbasischen organischen Säuren, welche letzteren entsprechen.

Wird ein primärer einatomiger Alkohol vorsichtig der Oxydation unterworfen, so entsteht, wie bereits S. 196 erörtert, als erstes Oxydationsprodukt ein einfacher Aldehyd, indem zwei Atome Wasserstoff in Gestalt von Wasser austreten, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Äthylalkohol} \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH:O \\ \text{Acetaldehyd.} \end{array} + H^2O.$$

Bei weiterer Oxydation gehen die einfachen Aldehyde durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in einbasische organische Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt über, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH:O \\ \text{Acetaldehyd} \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \\ \text{Essigsäure.} \end{array}$$

Die einfachen Aldehyde enthalten somit als intermediäre Oxydationsprodukte der primären Alkohole zwei Atome Wasserstoff weniger als die entsprechenden Alkohole — daher der Name Aldehyd, zusammengezogen aus *Alcohol dehydrogenatus* — und ein Atom Sauerstoff weniger als die korrespondierenden Säuren.

Mit ähnlicher Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Aldehyde durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in einbasische organische Säuren übergehen, lassen sie sich auch durch Zufuhr zweier Atome Wasserstoff wieder in die entsprechenden primären einatomigen Alkohole zurückverwandeln. Zu letzterem Zwecke ist es nur nötig, die Aldehyde mit nascierendem Wasserstoff zu behandeln, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH:O \\ \text{Acetaldehyd} \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Äthylalkohol.} \end{array}$$

Es kann somit die einwertige Gruppe $CH^2.OH$, welche die primären Alkohole charakterisiert, leicht durch Oxydation in die ebenfalls einwertige, die Aldehyde kennzeichnende Gruppe $CH:O$, die „Aldehydgruppe“, übergeführt und letztere, durch weitere Sauerstoffaufnahme, in die einwertige, die organischen Säuren kennzeichnende Gruppe $CO.OH$, die „Carboxylgruppe“, verwandelt werden:

$$\begin{array}{l} | \\ H-C-H \\ | \\ OH \\ -CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} | \\ H-C \\ \| \\ O \\ -CH:O \end{array} \qquad \begin{array}{l} | \\ H.O-C \\ \| \\ O \\ -CO.OH. \end{array}$$

Da die einwertige Gruppe CH:O für die Aldehyde charakteristisch ist, so kann man die einfachen Aldehyde auch auffassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Aldehydgruppe CH:O ersetzt ist (s. unten Doppelaldehyde).

Vorkommen. Aldehydartige, flüchtige Stoffe von stark reduzierenden Eigenschaften sind von Curtius und Reinke in chlorophyllhaltigen Pflanzen, dagegen nicht in Pilzen aufgefunden. Es wurde daraus ein Aldehyd der Formel $C^6H^6\begin{cases}CH:O\\CH^2.OH\end{cases}$ oder $C^6H^8\begin{cases}CH:O\\CH^2.OH\end{cases}$ isoliert. Aldehyde finden sich ferner in kleiner Menge in den wässerigen Destillaten, welche bei der Darstellung der ätherischen Öle (s. dort) erhalten werden. Dieselben kommen auch vor unter den Oxydationsprodukten kompliziert zusammengesetzter organischer Verbindungen, wie z. B. der Eiweißstoffe.

Bildung und Darstellung. Außer durch vorsichtige Oxydation der primären einatomigen Alkohole lassen sich die einfachen Aldehyde auch durch Leiten der Dämpfe derselben über pulverförmiges, auf 300° erhitztes Kupfer (Ipatiew) darstellen. Weiter kommen hierfür besonders noch folgende Methoden in Betracht:

1. Durch trockene Destillation eines innigen Gemenges der Calciumsalze einbasischer Säuren mit ameisensaurem Calcium (Limpricht), z. B.:

$$\underset{\text{Essigs. Calcium}}{(CH^3—CO.O)^2Ca} + \underset{\text{Ameisens. Calcium}}{(H—CO.O)^2Ca} = 2\,CaCO^3 + \underset{\text{Acetaldehyd.}}{2\,CH^3—CH:O}$$

Zur Darstellung der kohlenstoffreicheren Aldehyde wendet man zweckmäßiger die Baryumsalze an Stelle der Calciumsalze und Destillation im luftverdünnten Raume an (Krafft).

Zum Teil lassen sich die einbasischen Säuren auch direkt in Aldehyde verwandeln, wenn dieselben in Dampfform, gemischt mit Wasserstoff, über erhitzte Metalle (Eisen, Nickel, Zink) oder über erhitzten Bimsstein geleitet werden.

2. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus den entsprechenden einbasischen Säuren und deren Anhydriden (Linnemann), oder von Natrium auf die ätherische Lösung der Säurechloride (Perkin), z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O} + 4\,H = \underset{\text{Acetaldehyd}}{2\,CH^3—CH:O} + H^2O$$

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3—COCl} + 2\,H = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3—CH:O} + HCl$$

Bei diesen Reduktionen geht jedoch stets ein Teil des gebildeten Aldehyds in den entsprechenden primären Alkohol über.

3. Werden die Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane, welche die beiden Halogenatome an ein Kohlenstoffatom, und zwar an ein endständiges, gebunden enthalten, mit Wasser und Bleioxyd erhitzt, so liefern dieselben nicht Glycole (vgl. S. 291), sondern Aldehyde, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylidenchlorid}}{CH^3—CHCl^2} + H^2O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3—CH:O} + 2\,HCl$$

Sind die beiden Halogenatome mittelständig an ein Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen unter obigen Bedingungen Ketone.

Auch einige zweifach primären und primär-sekundären Glycole (siehe S. 292) gehen beim Erhitzen mit $ZnCl^2$ oder P^2O^5 in Aldehyde über, z. B.:

$$CH^3—CH.OH—CH^2.OH = H^2O + CH^3—CH^2—CH:O$$

Propylenglycol — Propionaldehyd

4. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Ameisensäureäther auf 1 Mol. Magnesiumalkyljodid (s. S. 101) in ätherischer Lösung (Gattermann):

$$HC\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown O.C^2H^5\end{smallmatrix} + C^3H^7.MgJ = C^2H^5.OMgJ + HC\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown C^3H^7\end{smallmatrix}$$

Ameisens.-Äthyläther — Propionaldehyd

5. Durch Erhitzen der α-Oxysäuren aus der Milchsäurereihe für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure:

$$CH^3.CH\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown CO.OH\end{smallmatrix} = CH^3—CH:O + H—CO.OH$$

α-Oxypropionsäure — Acetaldehyd — Ameisensäure

Diese Reaktion ermöglicht es, von einer einbasischen Säure zu dem Aldehyd von nächstniedrigerer Kohlenstoffzahl zu gelangen (vgl. Milchsäurereihe).

Eigenschaften. Die einfachen Aldehyde sind meist farblose, neutral reagierende, stechend riechende Flüssigkeiten, welche schon bei Berührung mit der atmosphärischen Luft langsam in die entsprechenden Säuren übergehen und infolgedessen saure Reaktion annehmen. Schneller erfolgt diese Oxydation bei Anwesenheit von Stoffen, welche leicht Sauerstoff abgeben. Bringt man die einfachen Aldehyde mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat (s. S. 236) zusammen, so scheidet sich aus letzterer schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, metallisches Silber aus, während das Ammoniumsalz der dem Aldehyd entsprechenden Säure in Lösung bleibt. Ist der angewendete einfache Aldehyd in Wasser löslich, so scheidet sich das Silber in Gestalt eines zusammenhängenden, fest an den Gefäßwandungen haftenden Spiegels aus — Silberspiegel —.

Die Aldehyde zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Sie liefern mit verschiedenen Stoffen Additionsprodukte, indem das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Aldehydgruppe: CH:O, in ein einfach gebundenes übergeht. Vielfach entstehen auch Kondensationsprodukte, indem das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit zwei Atomen Wasserstoff der damit in Reaktion versetzten Verbindungen als Wasser austritt.

Additionsreaktionen. Schüttelt man die einfachen Aldehyde mit gesättigten wässerigen Lösungen der sauren Alkalisulfite, so vereinigen sie sich mit letzteren zu kristallinischen Doppelverbindungen, den aldehydschwefligsauren Salzen (Bertagnini), z. B.:

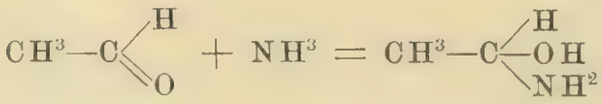
$$CH^3—C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} + OS\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown ONa\end{smallmatrix} = CH^3—C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ —OH \\ \diagdown O.SO.ONa\end{smallmatrix}$$

Acetaldehyd — Saures Natriumsulfit — Aldehydschwefligsaures Natrium

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden die aldehydschwefligsauren Salze unter Abscheidung

von Aldehyd wieder zersetzt: Isolierung und Reinigung der Aldehyde —.

Die meisten einfachen Aldehyde besitzen, wenn man Ammoniak in die ätherische Lösung derselben einleitet, das Vermögen, sich mit einem Molekül Ammoniak: NH^3, direkt, unter starker Wärmeentwickelung, zu kristallinischen Verbindungen, den Aldehydammoniaken, zu verbinden (Liebig), z. B.:

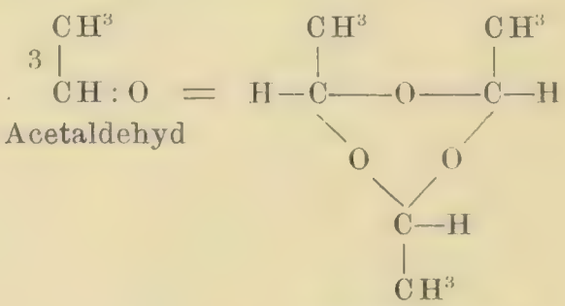


Acetaldehyd Acetaldehydammoniak

Formaldehyd liefert hierbei ein Kondensationsprodukt (s. dort). Durch verdünnte Säuren werden die Aldehydammoniake wieder in ihre Komponenten zerlegt.

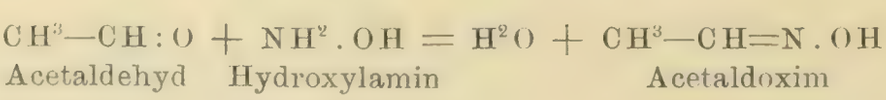
Mit Cyanwasserstoff verbinden sich die Aldehyde zu Cyanhydrinen, bzw. Nitrilen der Alkoholsäuren (s. dort). Auch mit Halogenwasserstoff liefern die Aldehyde Additionsprodukte, allerdings von geringer Beständigkeit.

Eine weitere, den einfachen Aldehyden ziemlich allgemein zukommende Eigenschaft ist ihre leichte Umwandlung in polymere Modifikationen. Die Molekulargröße der einfachen Aldehyde wird bei der Polymerisation meist verdreifacht, indem die einzelnen Moleküle hierbei durch die Affinitäten der in einfache Bindung übergegangenen Sauerstoffatome zusammengehalten werden, z. B.:



Acetaldehyd Paracetaldehyd

Kondensationsreaktionen. Mit Hydroxylamin verbinden sich die Aldehyde unter Wasserabspaltung zu „Aldoximen“ (V. Meyer), z. B.:



Acetaldehyd Hydroxylamin Acetaldoxim

Die Aldoxime entstehen leicht, wenn man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($^1/_2$ Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit einwirken läßt. Die Aldoxime, welche den bezüglichen Lösungen durch Schütteln mit Äther entzogen werden, bilden farblose, meist unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von schwachem Geruch. Sie tragen den Charakter schwacher Säuren und lösen sich infolgedessen in Ätzalkalien. Beim Kochen mit Säuren werden sie wieder in Hydroxylamin und Aldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gehen sie meist, unter Wasseraustritt, in Nitrile über. Naszierender Wasserstoff führt sie in primäre Amine über.

In ähnlicher Weise verbinden sich die Aldehyde auch mit Phenylhydrazin zu „Phenylhydrazonen“, öligen, zum Teil auch kristallisierbaren Verbindungen (E. Fischer), z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3—CH:O} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C^6H^5.NH—NH^2} = H^2O + \underset{\text{Äthylidenphenylhydrazon}}{CH^3—CH=N—NH.C^6H^5}$$

In einer ähnlichen Weise wie das Phenylhydrazin wirkt auch das Hydrazin: $NH^2—NH^2$, selbst auf die Aldehyde ein: Hydrazone — das Gleiche gilt von dem Semicarbazid: $NH^2—NH—CO—NH^2$, —; Semicarbazone —. Auch die Bildung der Mercaptale (s. S. 320), der Acetale, des Crotonaldehyds, der Crotonsäure, des Zimtaldehyds und vieler anderer Verbindungen, sind auf Aldehydkondensationen zurückzuführen.

Durch Einwirkung von Ätzalkalien verwandeln sich viele einfache Aldehyde in eigentümliche, ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannte, vielleicht den Benzolderivaten nahestehende, harzige Verbindungen — Aldehydharze —.

Alkoholische Kalilauge wirkt auf einige Aldehyde derartig ein, daß ein Teil zu der entsprechenden Säure oxydiert, ein anderer Teil zu einem zweiatomigen Alkohol von doppelter Kohlenstoffatomanzahl reduziert wird; so entsteht z. B. aus Isobuttersäurealdehyd: C^4H^8O, Isobuttersäure: $C^4H^8O^2$, und das Glycol: $C^8H^{16}(OH)^2$ (vgl. S. 293).

Phosphorpentachlorid führt die Aldehyde in unsymmetrische Dichlorethane über (vgl. Äthylidenchlorid S. 186).

Zur Erkennung der Aldehyde dient zunächst das Verhalten derselben gegen ammoniakalische Silberlösung und gegen saure Alkalisulfite (s. oben), sowie gegen fuchsinschweflige Säure und gegen Diazobenzolsulfosäure. Die Fuchsinreaktion besteht darin, daß sich eine durch überschüssige schweflige Säure entfärbte wässerige Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte sofort rotviolett färbt. Einige Ketone rufen allerdings ebenfalls, wenn auch langsam, Rotfärbung hervor. Bei den aromatischen Aldehyden tritt die Rotfärbung ebenfalls nur langsam ein.

Die Lösung der fuchsinschwefligen Säure wird zweckmäßig in der Weise hergestellt, daß man 20 ccm $NaHSO^3$-Lösung von 1,27 spez. Gew. mit 1000 ccm wässeriger Fuchsinlösung (1 : 1000) mischt, und nach einer Stunde 10 ccm reiner konzentrierter Salzsäure zusetzt. Diese Lösung ist in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Um Aldehyde durch Diazobenzolsulfosäure zu erkennen, fügt man dieselben einer frisch bereiteten (1 : 60), mit Natronlauge alkalisch gemachten wässerigen Lösung dieser Säure zu: Rot-Violettfärbung nach 10 bis 20 Minuten, besonders nach vorherigem Zusatz einiger Körnchen Natriumamalgam. Chloral gibt diese Reaktion nicht; Aceton, Acetessigäther, Phenol, Resorcin rufen unter obigen Bedingungen ebenfalls eine Rotfärbung hervor.

Gegen alkalische Nitroprussidnatriumlösung (0,5 : 100) verhalten sich die Aldehyde ähnlich, wie die Ketone (s. Aceton). In salzsäure-

haltiger Metadiamidobenzollösung rufen die Aldehyde allmählich eine gelbrote Färbung hervor (s. S. 237).

Aus Nesslerschem Reagens scheiden die Aldehyde, selbst in Spuren, einen rotgelben, bald grau werdenden Niederschlag aus (vgl. S. 237).

Zu den Aldehyden der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O$ oder $C^nH^{2n+1}.CH:O$, den einfachen Aldehyden, gehören:

				Siedepunkt
Formaldehyd	CH^2O	oder	H—CH:O	-21^0
Acetaldehyd	C^2H^4O	„	CH^3—CH:O	$+21^0$
Propionsäurealdehyd . . .	C^3H^6O	„	C^2H^5—CH:O	49^0
N.-Buttersäurealdehyd . .	C^4H^8O	„	C^3H^7—CH:O	74^0
Isovaleriansäurealdehyd . .	$C^5H^{10}O$	„	C^4H^9—CH:O	$92{,}5^0$
N.-Capronsäurealdehyd . .	$C^6H^{12}O$	„	C^5H^{11}—CH:O	128^0
N.-Oenanthsäurealdehyd . .	$C^7H^{14}O$	„	C^6H^{13}—CH:O	154^0
—	—		—	—
—	—		—	—
—	—		—	—
				Schmelzp.
Palmitinsäurealdehyd . . .	$C^{16}H^{32}O$	„	$C^{15}H^{31}$—CH:O	34^0

Formaldehyd: $H-C\lessdot^{O}_{H}$.

Molekulargewicht: 30 (*30,01 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 39,99; H: 6,70; O: 53,31.)

Syn.: Ameisensäurealdehyd, Methylaldehyd, Methylenoxyd, Methanal.

Geschichtliches. Der Formaldehyd ist 1867 von A. W. Hofmann entdeckt. Im reinen, verflüssigten Zustande wurde derselbe erst von Kekulé 1892 gewonnen; technisch stellten ihn in wässeriger Lösung Mercklin und Loesekann 1888 nach einem nicht näher bekannten Verfahren dar.

Der Formaldehyd entsteht beim Leiten von Methylalkoholdampf, der mit Luft gemischt ist, über eine anfänglich zum Glühen erhitzte Kupfer- oder Platinspirale, die hierdurch in fortdauerndem, lebhaftem Glühen erhalten wird (Tollens). Kleine Mengen von Formaldehyd entstehen auch bei der trockenen Destillation des Calciumformiats, sowie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylal (s. unten) — A. Wohl —. In fast quantitativer Ausbeute entsteht dagegen Formaldehyd beim Erhitzen von Methylenbromid: CH^2Br^2, mit Wasser und Bleioxyd (Klöss).

Formaldehyd findet sich bisweilen in geringer Menge in den wässerigen Destillaten, welche bei der Darstellung der ätherischen Öle aus pflanzlichem Material erhalten werden (Opitz, Schimmel). Der Formaldehyd scheint das erste Assimilationsprodukt des atmospärischen Kohlensäureanhydrids in der Pflanze zu sein (Baeyer), indem dasselbe zunächst in den chlorophyllhaltigen Organen, unter Mitwirkung des Sonnenlichts, eine Reduktion zu Produkten erfährt, aus denen dann durch allmählich fortschreitende Synthese Kohlehydrate usw. gebildet werden. Mehrere Autoren glauben sogar die Gegenwart des Formaldehyds in grünen Pflanzenteilen nachgewiesen zu haben.

Auf rein chemischem Wege läßt sich CO^2 durch Wasserstoff, bei Gegenwart von fein verteiltem Platin oder Palladium (Jahn), oder durch dunkle elektrische Entladung (Loeb), in Formaldehyd verwandeln.

Kleine Mengen von Formaldehyd entstehen bei der langsamen, unvollkommenen Verbrennung verschiedenartiger organischer Stoffe: Vorkommen im Rauch, im Ruß, in geräucherten Fleischwaren (Trillat, Perrier u. a.).

Zur Darstellung einer wässerigen Formaldehydlösung saugt man mittels einer Saugpumpe einen raschen, trockenen Luftstrom durch Methylalkohol, der auf 45 bis 50° erhitzt ist. Das Gemisch aus Methylalkoholdampf und Luft leitet man durch ein 30 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in welchem sich eine 5 cm lange, oberflächlich oxydierte Spirale aus grobem Kupferdrahtnetz befindet, die zweckmäßig in ein dünnes Glimmerblättchen eingehüllt ist. Die Stelle, auf der die Kupferspirale liegt, wird äußerlich mit Messingdrahtnetz umgeben und alsdann mäßig erwärmt. Bei Berührung mit dem Methylalkoholdampf tritt lebhaftes Glühen der Spirale ein, welches sich während des Versuches erhält. Zur Kondensation des Formaldehyds leitet man das Reaktionsprodukt durch vier miteinander in Verbindung stehende Vorlagen (Woulfsche Flaschen), von denen die beiden ersten leer, die beiden letzten zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. In der ersten Vorlage sammelt sich alsdann eine 30- bis 40proz. wässerige Formaldehydlösung, während in den anderen Vorlagen nur verdünntere Formaldehydlösung enthalten ist (Tollens).

Über die Details der technischen Darstellung der wässerigen Formaldehydlösung ist wenig bekannt. Dieselbe soll im großen erhalten werden durch Leiten von Methylalkoholdampf, der mit Luft gemischt ist, über Koks- oder Holzkohlenstücke, die in einem kupfernen Rohre bis zum schwachen Glühen erhitzt sind.

Eigenschaften. Der durch Erhitzen von Polyoxymethylen (siehe unten) erhaltene reine Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches sich durch Abkühlung in eine bei — 21° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8153 bei — 20°, bzw. in eine kristallinische, bei — 92° schmelzende Masse verwandeln läßt. Der verflüssigte Formaldehyd ist wenig beständig; derselbe geht leicht durch Polymerisation in eine feste, weiße Masse über (Kekulé). Unter gewissen Umständen geht der Formaldehyddampf in α-Trioxymethylen: $(CH^2O)^3$, über, eine in weichen, biegsamen, bei 63° schmelzenden Nadeln kristallisierende und sublimierende Verbindung. Dieselbe riecht chloroformartig und ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Oberhalb von 500° zerfällt der Dampf des Formaldehyds in CO und H^2. Die wässerige Formaldehydlösung, welche im reinen Zustande durch Erhitzen von Polyoxymethylen (s. unten) in einer Stickstoffatmosphäre und Einleiten der Dämpfe in eiskaltes Wasser erhalten wird, ist ein farbloses, stechend riechendes Liquidum, welches alle Reaktionen der Aldehyde zeigt. Ob dieselbe im konzentrierten Zustande außer Formaldehyd noch das hypothetische Methylenglycol: $CH^2(OH)^2$, und Polymethylenglycole

enthält, ist nicht sicher entschieden [1]). Beim Eindampfen und auch bei längerem Stehen scheidet sich aus der wässerigen Formaldehydlösung Paraformaldehyd: $(H-CH:O)^n$, als eine weiche, weiße, flockige Masse ab, die beim Austrocknen in ein amorphes, etwa 7 Proz. Wasser enthaltendes Pulver, welches stark nach Formaldehyd riecht, übergeht. Letzteres löst sich in warmem Wasser zu einer Flüssigkeit, welche sich ähnlich wie gewöhnliche Formaldehydlösung verhält.

Ein kristallinischer, gewöhnlich als „Trioxymethylen“ bezeichneter Polyformaldehyd entsteht, wenn Formaldehydlösung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Dieses als Paraform in Pastillenform als Desinfizienz angewendete Produkt ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch aus verschiedenen Polyoxymethylenen: $(CH^2O)^n$, welche sich durch die Löslichkeitsverhältnisse, den Dampfdruck und die Molekulargröße unterscheiden (Auerbach).

Dieses „Trioxymethylen“ bildet eine weiße, undeutlich kristallinische Masse, welche nach Formaldehyd riecht und schon unter 100° sublimiert. Das sublimierte „Trioxymethylen“ schmilzt in geschlossener Röhre bei 165 bis 172°. In Wasser, Alkohol und Äther ist das „Trioxymethylen“ bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser, in geringer Menge auch schon bei der Aufbewahrung, geht es wieder in Formaldehyd über. Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Formaldehyd in Hexamethylentetramin: $(CH^2)^6N^4$, über (s. unten).

Die Aminbasen wirken auf Formaldehyd in etwas anderer Weise ein als Ammoniak: Methylamin bildet Methylmethylenamin: $(CH^2=N.CH^3)^3$, Siedep. 166°; Äthylamin liefert Äthylmethylenamin: $(CH^2=N.C^2H^5)^3$, Siedep. 207°; Dimethylamin erzeugt Tetramethylmethylendiamin: $CH^2<\begin{matrix}N(CH^3)^2\\N(CH^3)^2\end{matrix}$, Siedep. 85°. Von mäßig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd beim Erwärmen in Methylalkohol und Ameisensäure übergeführt. Kalkmilch erzeugt α-Akrose (s. Zucker). Hydroxylamin führt Formaldehyd in konzentrierter Lösung in eine weiße, amorphe, in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Masse über. Dieselbe ist ein polymeres Formoxim: $(CH^2=N-OH)^n$, welches bei 132 bis 134° verdampft, ohne zu schmelzen, und sich dabei in einfaches Formoxim verwandelt. Letzteres resultiert als eine farblose, stark lichtbrechende, bei 84 bis 85° siedende Flüssigkeit, wenn eine warme, frisch bereitete Hydroxylaminlösung (das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Na^2CO^3) mit Formaldehyd gemischt, alsdann die Mischung mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung fraktioniert destilliert wird.

Chlor und Brom erzeugen aus Formaldehyd CO und HCl, bzw. HBr. Chlorwasserstoff führt Formaldehyd und seine Polymeren in Chlormethyläther: $CH^2Cl.O.CH^3$ (Siedep. 59°) und andere chlorierte Äther über.

[1]) Nach Auerbach herrscht in der wässerigen Formaldehydlösung ein Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularem und polymolekularem (wahrscheinlich trimolekularem) Formaldehyd, welches sich mit der Konzentration und der Temperatur ändert, und zwar derartig, daß mit der Verringerung der Konzentration und der Erhöhung der Temperatur eine Spaltung der polymeren Aldehydmoleküle: $(H—CH:O)_n$ in einfache: H—CH : O, stattfindet.

Rauchende Schwefelsäure bildet aus Polyoxymethylen weißes, pulverförmiges Methylensulfat: $CH^2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>SO^2$. Schwefelwasserstoff liefert, bei Gegenwart von Salzsäure, trimolekularen Thioformaldehyd: $(CH^2S)^3$, in farblosen, im reinen Zustande geruchlosen, bei 216° schmelzenden Prismen.

Die Verbindung des Formaldehyds mit Natriumbisulfit: $CH^2(OH)SO^3Na + H^2O$ (oxymethylsulfonsaures Natrium), bildet durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Tafeln. Durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure geht das oxymethylsulfonsaure Natrium in Verbindungen der hydroschwefligen Säure über, welche in der Kattundruckerei als Reduktionsmittel dienen: Hydrosulfit N. F., Hyraldit $2\,CH^2O + Na^2S^2O^4 + 4\,H^2O$ und Rongalit C., $CH^2O + NaHSO^2 + 2\,H^2O$.

Anwendung. Der Formaldehyd dient in Dampfform und in wässeriger Lösung als Antiseptikum, für Zwecke der wissenschaftlichen Synthese, sowie für photographische und farbenindustrielle Zwecke. Gelatine, Leim, Caseïn, Albumin und andere Eiweißstoffe werden durch Formaldehyd in harte, unlösliche, technisch verwertbare Produkte verwandelt: Härtung der Gelatine zur Herstellung der Films, Härtung und Konservierung anatomischer und mikroskopischer Präparate usw.

Bei Anwendung von gasförmigem Formaldehyd zu Desinfektionszwecken ist die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich.

Formaldehydlösung.

Syn.: *Formaldehydum solutum,* Formalin, Formol.

Unter obigen Bezeichnungen wird eine etwa 35 proz. wässerige Formaldehydlösung, welche 10 bis 15 Proz. Methylalkohol enthält, arzneilich angewendet. Dieselbe bildet eine farblose, stechend riechende, neutral oder doch nur schwach sauer reagierende Flüssigkeit von 1,079 bis 1,081 spez. Gew. Auf ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt Formaldehydlösung allmählich in der Kälte, auf Fehlingsche Kupferlösung (s. Traubenzucker) erst in der Wärme reduzierend ein. Werden 5 ccm der offizinellen Formaldehydlösung im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich amorpher Paraformaldehyd als weiße, in kaltem Wasser fast unlösliche Masse aus. Wird die Formaldehydlösung dagegen vor dem Eindampfen mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, so verbleibt kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Hexamethylentetramin.

Prüfung. Zur Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd bringe man 5 ccm der offizinellen Formaldehydlösung (= 5,4 g) in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak von genau 10 Proz., welches sich in einer verschließbaren Flasche befindet, und lasse die Mischung gut verschlossen eine Stunde lang stehen. Hierauf füge man 20 ccm Normal-Salzsäure zu und titriere nach dem Umschütteln den Salzsäureüberschuß mit Normal-Kalilauge (Rosolsäure als Indikator) zurück. Hieraus läßt sich die Ammoniakmenge, welche durch den vorhanden gewesenen Formaldehyd gebunden war, leicht berechnen (Legler). Die Menge des Formaldehyds selbst ergibt sich dann nach der Gleichung:

$$\underset{(180)}{6\,CH^2O} + \underset{(68)}{4\,NH^3} = (CH^2)^6N^4 + 6\,H^2O$$

Angenommen, es seien unter obigen Versuchsbedingungen 4 ccm Normal-Kalilauge zur Rücktitration verbraucht, so wären 16 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung des nicht gebundenen Ammoniaks erforderlich gewesen; die Menge des letzteren würde somit betragen $16 \times 0{,}017 = 0{,}272$ g (1 ccm Normal HCl = 0,017 g NH^3). 10 ccm Ammoniaklösung von 10 Proz. (spez. Gew. 0,960) enthielten 0,96 g NH^3; es ist somit durch den Formaldehyd $0{,}96 - 0{,}272 = 0{,}688$ g NH^3 gebunden, nach obiger Gleichung 1,82 g CH^2O entsprechend. 5 ccm Formaldehydlösung = 5,4 g würden somit 1,82 g CH^2O = 33,7 Proz. CH^2O enthalten.

Die Bestimmung des Formaldehyds kann in den käuflichen Präparaten nach G. Romijn auch auf jodometrischem Wege zur Ausführung gelangen:

$$\underset{(30)}{CH^2O} + 2\,J + H^2O = 2\,HJ + \underset{(254)}{CH^2O^2}$$

Zu diesem Zwecke vermischt man 10 ccm der 1 : 100 verdünnten Formaldehydlösung mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, fügt alsdann tropfenweise starke Natronlauge bis zum Verschwinden der Jodfärbung zu, läßt die Mischung 10 Minuten lang stehen und säuert dieselbe hierauf mit Salzsäure an. Das hierdurch frei gemachte Jod wird schließlich mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Benutzung von Stärkelösung als Indikator, zurücktitriert. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht, so ergeben sich die zur Oxydation des in 0,1 g der Formaldehydlösung enthaltenen Formaldehyds erforderlich gewesenen ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung unmittelbar als: 50 minus die zur Rücktitration verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat. Jedes ccm dieser $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht dann 0,0015 g CH^2O.

Auch durch Überführung in Ameisensäure durch neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz., bei Gegenwart von überschüssiger Normal-Kalilauge, und Ermittelung der gebildeten Ameisensäure durch Rücktitration der unverändert gebliebenen Normal-Kalilauge mit Normal-Salzsäure, nach Verlauf von fünf Minuten, kann der Formaldehyd quantitativ bestimmt werden (Blank, Finkenberger):

$$2\,CH^2O + 2\,KOH + H^2O^2 = 2\,CHKO^2 + 2\,H^2O + H^2.$$

Die offizinelle Formaldehydlösung sei vollständig flüchtig. Mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, werde dieselbe durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. 1 ccm derselben zeige auf Zusatz von einem Tropfen Normal-Kalilauge schwach alkalische oder wenigstens neutrale Reaktion (beträchtlicher Ameisensäuregehalt).

Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd vermische man in einem Kolben 50 ccm Formaldehydlösung mit 140 ccm Natriumbisulfitlösung, welche 1 Mol. $NaHSO^3$ in 200 ccm enthält und lasse gut verschlossen fünf Stunden lang stehen. Hierauf neutralisiere man die Flüssigkeit genau mit Natronlauge und destilliere 75 ccm, unter Anwendung eines Kühlers, über. Alsdann bestimme man von dem Destillat genau das spez. Gew. und ermittele nach der Tabelle S. 208 den entsprechenden Gehalt an Methylalkohol. Letzterer war in den angewendeten 50 ccm Formaldehydlösung enthalten (H. Bamberger).

Nachweis des Formaldehyds. Zur Erkennung des Formaldehyds können zunächst die auf S. 337 u. f. angegebenen allgemeinen Aldehydreaktionen, insbesondere das Verhalten gegen Nesslersches Reagens, Metadiamidobenzol und ammoniakalische Silbernitratlösung, dienen. Fügt man ferner zu einer formaldehydhaltigen Flüssigkeit 0,05 g Resorcin und $^1/_2$ bis

Spez. Gew. von käuflichen Formaldehydlösungen bei 18,5° nach H. Lüttke.

Proz. CH^2O	Spez. Gew.	Proz. CH^2O	Spez. Gew.	Proz. CH^2O	Spez. Gew.	Proz. CH^2O	Spez. Gew.
1	1,002	11	1,027	21	1,052	31	1,076
2	1,004	12	1,029	22	1,055	32	1,077
3	1,007	13	1,031	23	1,058	33	1,078
4	1,008	14	1,033	24	1,061	34	1,079
5	1,015	15	1,036	25	1,064	35	1,081
6	1,017	16	1,039	26	1,067	36	1,082
7	1,019	17	1,041	27	1,069	37	1,083
8	1,020	18	1,043	28	1,071	38	1,085
9	1,023	19	1,045	29	1,073	39	1,086
10	1,025	20	1,049	30	1,075	40	1,087

Spez. Gew. von reiner Formaldehydlösung bei 18° nach F. Auerbach.

2,23	1,0054	13,59	1,041	23,73	1,0719	34,11	1,1057
4,60	1,0126	18,82	1,0568	27,80	1,0853	37,53	1,1158
10,74	1,0311						

1 Volum Natronlauge von 50 Proz., so tritt beim Erhitzen bis zum Sieden, selbst bei sehr kleinen Mengen von Formaldehyd, eine Rotfärbung ein (Lebbin). Wird eine Formaldehyd enthaltende Flüssigkeit mit wenig Phenol oder Resorcin versetzt und mit reiner Schwefelsäure unterschichtet, so tritt selbst bei sehr geringen Mengen von Formaldehyd sofort oder nach einiger Zeit eine schön rote Zone auf.

Über den sehr empfindlichen Nachweis des Formaldehyds durch Morphinschwefelsäure s. S. 238.

Zum Nachweis des Formaldehyds in Milch unterschichtet man 10 ccm davon mit Schwefelsäure von 94 Proz., der eine Spur Eisenchlorid zugesetzt ist; hierbei tritt sofort eine schön blauviolette Färbung an der Berührungszone auf, während bei normaler Milch sich nur eine rotgelbe Zone bemerkbar macht (Hehner). Schüttelt man ferner 5 ccm Milch mit 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., die eine Spur von Salpetersäure (auf 300 ccm 1 Tropfen Salpetersäure von 25 Proz.) enthält, so tritt eine schön violette Färbung ein. Reine Milch zeigt höchstens eine schwach gelbliche Färbung (Friese).

Zum Nachweis von Formaldehyd in Butter oder anderen Fetten usw. versetzt man 50 g davon mit 50 g Wasser, welches mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, erhitzt im Wasserbade, leitet Wasserdampf durch diese Mischung und fängt unter guter Kühlung 10 bis 20 ccm Destillat auf. Letzteres ist dann in oben angegebener Weise auf Formaldehyd zu prüfen.

Zum Nachweis von Formaldehyd im Fleisch schüttele man 30 g nach möglichster Zerkleinerung mit 10 ccm Phosphorsäure von 25 Proz. und 200 ccm Wasser in einem Kolben an, lasse $^1/_2$ Stunde lang stehen und destilliere alsdann, unter sorgfältiger Kühlung, 20 bis 30 ccm ab. Das Destillat ist dann, wie oben angegeben, auf Formaldehyd zu prüfen.

Glycoformal ist ein Gemisch aus 30 Tln. Formaldehyd, 10 Tln. Glycerin und 60 Tln. Wasser (100 Tln. offizineller Formaldehydlösung, 10 Tln.

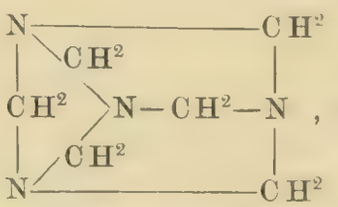
Glycerin), welches von R. Walther und A. Schlossmann zur Desinfektion von Wohnräumen usw. (durch Verstäubung) empfohlen wird. Carboformal ist ein Gemisch aus Formaldehyd und Phenol.

Als Formalith werden Kieselgurtabletten, die mit Formaldehydlösung imprägniert sind, bezeichnet. Paraform s. oben. Formaminttabletten enthalten 0,01 g Formaldehyd. Formatol ist ein Streupulver mit etwa 12 Proz. Formaldehydgehalt.

Autan ist ein Gemisch aus Polyoxymethylen (Trioxymethylen) und Natriumsuperoxyd, welches beim Durchfeuchten mit Wasser lebhaft Formaldehyddampf und Sauerstoff entwickelt (Bayer u. Co.).

Sufonin wird ein aus Formaldehyd- und Wasserstoffsuperoxydlösung bestehendes Desinfizienz bezeichnet. Bei der Benutzung zur Milchkonservierung soll derselben, zur Beseitigung des kratzenden Geschmacks, beim Gebrauch noch 0,2 bis 0,4 ccm Hepin (ein Extrakt aus der Leber) als katalytisch wirkender Stoff zugesetzt werden (Behring).

Lysoform, Formosapol und Sapoform sind Gemische aus Kaliseife und Formaldehydlösung. Als Ersatz dient ein Gemisch aus 26 Tln. Kalilauge von 15 Proz. und 44 Tln. Formaldehydlösung, dem allmählich ein Gemisch aus 20 Tln. Ölsäure, 10 Tln. Weingeist und 0,1 Tl. Lavendelöl zugesetzt ist. Klare, fast farblose Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol löslich ist. Gemische von Lysoform mit Phenol (33,3 Proz.) und mit Lysol (16,6 Proz.) werden als Carbol-Lysoform und Lysol-Lysoform bezeichnet. Saparaform ist eine Lösung von 5 Proz. Polyoxymethylen in flüssiger Kaliseife.

Hexamethylentetramin: $(CH^2)^6N^4$, oder  , findet unter der Bezeichnung Urotropin, Aminoform, Cystamin, Cystogen oder Formin als harnsäurelösendes Mittel arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung desselben versetzt man käufliche Formaldehydlösung von 35 Proz. mit dem doppelten Volum Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz., läßt die Mischung eine Stunde lang stehen, dampft dieselbe alsdann zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um:

$$6\,CH^2O + 4\,NH^4.OH = (CH^2)^6N^4 + 10\,H^2O.$$

Das Hexamethylentetramin bildet farblose, rhomboedrische Kristalle oder ein weißes, kristallinisches Pulver. In Wasser und in siedendem Alkohol ist dasselbe leicht löslich, in Äther fast unlöslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet Kaliumcarbonat ein farbloses Öl ab, welches aus einem Gemisch von Oxymethylaminen besteht (Henry). Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung eines an Krebse oder an Seefische erinnernden Geruches. Das Hexamethylentetramin ist eine einsäurige Base, die mit Säuren gut kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Salze liefert. Auf Lackmus- oder Rosolsäurelösung ist es ohne Einwirkung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Formaldehyd und Ammoniak.

Hexamethylentetramin-Äthylbromid: $(CH^2)^6N^4.C^2H^5Br$, welches durch direkte Einwirkung von Bromäthyl auf Hexamethylentetramin erhalten wird, dient unter der Bezeichnung „Bromalin“ als Antiepilepticum. Farblose Blättchen oder ein weißes, kristallinisches Pulver, gegen 200° unter Zersetzung schmelzend, welches leicht in Wasser löslich ist. Beim Erhitzen mit Sodalösung entwickelt das Bromalin den Geruch nach Formaldehyd.

Hexamethylentetramin-Äthyljodid: $(CH^2)^6N^4.C^2H^5J$, bildet farblose, bei 133° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Jodoformin: $(CH^2)^6N^4.CHJ^3$, wird von Marquardt und Eichengrün als ein geruchloses Ersatzmittel für Jodoform, von dem es 75 Proz. enthält, arzneilich empfohlen. Nach Koteschweller wird dasselbe erhalten durch Mischen einer alkoholischen Lösung von 30 Tln. Hexamethylentetramin mit einer Lösung von 70 Tln. Jodoform in Chloroform, Pressen des ausgeschiedenen Niederschlages und Trocknen desselben bei mäßiger Wärme. Das Jodoformin bildet ein feines, weißes, fast geruchloses, in Alkohol, Äther und Chloroform fast unlösliches Pulver, welches sich am Lichte gelb färbt. Beim Zusammenbringen mit Säuren oder Basen, ja sogar schon beim Schütteln mit Wasser wird es unter Abspaltung von Jodoform zersetzt. Das Jodoformin schmilzt bei 178°.

Jodoformal: $(CH^2)^6N^4.C^2H^5J.CHJ^3$, durch Einwirkung von Jodoform auf Hexamethylentetramin-Äthyljodid (s. oben), entsprechend der Darstellung des Jodoformins, erhalten, bildet gelbe Nadeln oder ein gelbes, geruchloses, bei 128° schmelzendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in siedendem Alkohol. Beim Schütteln mit Salzsäure wird es unter Abspaltung von Jodoform zersetzt (Marquardt, Eichengrün).

Hexamethylentetramin-Chloral: $(CH^2)^6N^4.CCl^3—CH:O$, Urotropin-Chloral, wird durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Chloralhydrat und Hexamethylentetramin gewonnen. Farblose, bei 139 bis 140° (im geschlossenen Capillarröhrchen) schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther löslich sind (Höchster Farbwerke).

Hexamethylentetraminperjodid: $(CH^2)^6N^4J^2$, von Trillat und Bardet als „Jodoformin" bezeichnet, wird als gelbbrauner, kristallinischer Niederschlag erhalten beim Fällen von wässeriger Hexamethylentetraminlösung mit Jod-Jodkaliumlösung. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlöslich, löslich dagegen in Aceton. Bei 100° und beim Kochen mit Wasser wird es unter Jodabspaltung zersetzt. Jodoformin-Quecksilber ist ein farbloses oder schwach gelbliches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, dessen Bereitungsweise und Zusammensetzung bisher unbekannt ist.

Cystopurin ist ein Doppelsalz von 1 Mol. Hexamethylentetramin und 2 Molekülen Natriumacetat. Farblose, spießige Kristalle (Wülfing). Ferrostyptin ist ein Hexamethylentetramin-Eisenchlorid: $(CH^2)^6N^4, HCl + FeCl^3$. Gelbbraune, bei 111° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle (Marquardt). Hetralin, Resorcin-Hexamethylentetramin: $(CH^2)^6N^4.C^6H^4(OH)^2$, bildet weiße, in 14 Tln. Wasser lösliche Nadeln (Zimmermann). Chinasaures Hexamethylentetramin wird als Chinotropin und Chinoformin, salicylsaures Hexamethylentetramin als Saliformin arzneilich empfohlen. Neurotropin oder Helmitol soll methylencitronensaures Hexamethylentetramin, Tannopin oder Tannon Hexamethylentetramin-Tannin, Citraminoxyphen ein Gemisch aus Neurotropin und Hetralin, Formurol ein Gemisch aus Natriumcitrat und Hexamethylentetramin, Uristamin ein Gemisch von Lithiumbenzoat und Hexamethylentetramin sein.

Wird der Methylalkohol mittels Braunstein und verdünnter Schwefelsäure der Oxydation unterworfen, d. h. bis zur beginnenden Reaktion erwärmt (1 Tl. Methylalkohol, 1 Tl. gepulverter Braunstein, $1^1/_2$ Tle. konzentrierte Schwefelsäure, $1^1/_2$ Tle. Wasser) und hierauf destilliert, so entsteht, neben geringen Mengen Formaldehyd, ameisensaurer Methyläther:

$H—CO.OCH^3$, und Methylal: $CH^2(O.CH^3)^2$ (Formal, Methylendimethylat). Zur Isolierung letzterer Verbindung versetzt man das unter 60° siedende Destillat mit Kalihydrat, hebt das abgeschiedene Methylal ab und rektifiziert es nach dem Entwässern mit Chlorcalcium. Farblose, durchdringend riechende, bei 42° siedende Flüssigkeit von 0,855 spez. Gew. bei 15°, welche in 3 Tln. Wasser mit neutraler Reaktion löslich ist. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zersetzt beim Erwärmen das Methylal unter Entwickelung von Formaldehyd. Hypnoticum.

Acetaldehyd: $CH^3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$.

Molekulargewicht: 44 *(44,03 O = 16)*.

(In 100 Tln., C: 54,51; H: 9,15; O: 36,34.)

Syn.: Aldehyd, Äthylaldehyd, Äthylidenoxyd, Acetylhydrür, Äthanal.

Geschichtliches. Der Acetaldehyd ist 1821 durch Döbereiner bei der Oxydation des Äthylalkohols mittels Platinmohrs entdeckt und als leichter Sauerstoffäther beschrieben worden. Seine Zusammensetzung wurde jedoch erst durch Liebig, der sich mit einer genaueren Untersuchung desselben beschäftigte, 1835 festgestellt.

Der Acetaldehyd, gewöhnlich einfach „Aldehyd“ genannt, findet sich im rohen Holzgeiste (Kraemer und Grodzki), sowie in dem sogenannten Vorlaufe, welcher bei der Rektifikation des Äthylalkohols gewonnen wird (vgl. S. 217). In geringer Menge kommt Acetaldehyd vor in dem wässerigen Destillat einiger Samen, im Wein, im Roquefort- und Gorgonzolakäse (Trillat), im Rohpetroleum (Robinson) und im Schwelwasser der Braunkohlendestillation (Rosenthal).

Der Acetaldehyd entsteht bei der Oxydation des Äthylalkohols, sowie bei der Oxydation mancher anderer organischer Stoffe, wie z. B. der Eiweißstoffe, der Milchsäure, des Coniferins usw.

Acetaldehyd entsteht ferner bei der trockenen Destillation eines Gemisches von essigsaurem und ameisensaurem Calcium (s. S. 334); beim Kochen von Vinylschwefelsäure (s. S. 156) mit Wasser; beim Erwärmen von Acetylen: C^2H^2, mit Wasser und Quecksilberbromid (Kutschurow); beim Einleiten von Acetylen in eine siedende Mischung aus 3 Volum Schwefelsäure und 7 Volum Wasser (H. Erdmann); beim Erhitzen von Äthylidenchlorid mit Wasser und Bleioxyd, bei der Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Methan usw.

Darstellung. Zur Darstellung des Acetaldehyds übergießt man 3 Tle. grob gepulverten Kaliumdichromats, welches sich in einem mit Rückflußkühler (vgl. Fig. 25, S. 174) versehenen, geräumigen, gut abgekühlten Kolben befindet, mit einem ebenfalls abgekühlten Gemische von 3 Tln. Äthylalkohol, 12 Tln. Wasser und 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Die alsbald, ohne jede äußere Erwärmung, eintretende Reaktion ist eine so heftige, daß das Gemisch von selbst ins Sieden kommt. Vorsichtiges Abkühlen des Oxydationskolbens mäßigt die Reaktion.

Der mit dem Oxydationskolben in Verbindung stehende Rückflußkühler ist mit Wasser von 40 bis 50° gefüllt, um die mit den Aldehyddämpfen sich verflüchtigenden Dämpfe von Alkohol und Wasser zu kondensieren und in den Kolben zurückzuführen. Die Dämpfe des Aldehyds dagegen werden bei dieser Temperatur nicht kondensiert und können daher in einen zweiten

Kühler abgeleitet werden, worin sie bei guter Kühlung sich verflüssigen. In Anbetracht der Flüchtigkeit des Aldehyds ist es vorteilhaft, den zweiten Kühler noch mit einem System von Flaschen in direkte Verbindung zu bringen, welche durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt werden.

$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 4H^2O + 3O$$
$$3C^2H^5.OH + 3O = 3C^2H^4O + 3H^2O$$
Äthylalkohol Acetaldehyd

Ist die erste heftige Einwirkung des Oxydationsgemisches beendet, so kann sie durch gelindes Erwärmen des Kolbens von Neuem angeregt werden.

Um den in den Vorlagen kondensierten Aldehyd zu reinigen, pflegt man ihn durch Einwirkung von Ammoniak zunächst in Aldehydammoniak überzuführen und aus letzterem dann den Aldehyd wieder abzuscheiden. Zu diesem Zwecke verdünnt man den Rohaldehyd mit dem doppelten Volum reinen Äthers[1]), sättigt die Lösung, unter sorgfältiger Abkühlung, mit trockenem Ammoniakgas und stellt das Gemisch einige Tage an einen kühlen Ort beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle von Aldehydammoniak werden alsdann gesammelt, mit etwas Äther abgespült, getrocknet, und schließlich, unter sorgfältiger Abkühlung, mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destilliert (1 Tl. Aldehydammoniak, $1\frac{1}{2}$ Tle. konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Tln. Wasser gemischt). Das so gewonnene Produkt ist schließlich durch Destillation über Chlorcalcium zu reinigen.

Beträchtliche Mengen des im Handel befindlichen Acetaldehyds wurden, namentlich früher, durch wiederholte Rektifikation des Vorlaufes der Spiritusfabriken (vgl. S. 217) gewonnen, und zwar unter Anwendung von Apparaten, welche den im vorstehenden beschriebenen Rektifikationsapparaten im Prinzip gleichen.

Eigenschaften. Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, brennbare, erstickend riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,801 bei 0° oder 0,7876 bei 16°. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt der Aldehyd, um bei —124,6° wieder zu schmelzen. Mit Wasser, Alkohol und mit Äther mischt sich der Acetaldehyd in jedem Mengenverhältnisse, und zwar mit den beiden ersten Lösungsmitteln unter beträchtlicher Temperaturerhöhung.

Im vollkommen reinen Zustande läßt sich der Aldehyd in luftdicht verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren; bei Luftzutritt und Gegenwart von Wasser wird er alsbald sauer, infolge der Bildung von Essigsäure. Reiner Aldehyd zeigt neutrale Reaktion.

Der Acetaldehyd zeigt große Neigung, in polymere Verbindungen überzugehen. Bringt man den reinen Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur z. B. mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder mit etwas Chlorzink oder mit Chlorwasserstoff in Berührung, so verwandelt er sich sehr bald zum größten Teil unter Wärmeentwickelung und Volumverminderung in Paraldehyd: $(C^2H^4O)^3$, vgl. S. 336.

Der **Paraldehyd** bildet eine farblose, in kaltem Wasser im Verhältnis von 1 : 10 lösliche, unter + 10° kristallisierende Flüssigkeit

[1]) Der Acetaldehyd kann auch bei der Darstellung direkt in Äther, welcher sich in den Vorlagen befindet, aufgefangen werden.

vom Siedep. 124° und dem spez. Gew. 0,998 bei 15°. Der Geruch des Paraldehyds ist weniger stechend als der des gewöhnlichen Aldehyds. Die wässerige Lösung des Paraldehyds trübt sich beim Erwärmen, da derselbe in kaltem Wasser leichter löslich ist als in heißem. Der Geschmack ist ein brennender.

Die Reinheit des als Schlafmittel angewendeten Paraldehyds ergibt sich außer durch vorstehende Eigenschaften durch die Flüchtigkeit und die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion der wässerigen Lösung. Ein Gemisch aus 1 ccm Paraldehyd und 1 ccm Alkohol zeige auf Zusatz eines Tropfens Normal-Kalilauge nicht mehr saure Reaktion. Die wässerige Lösung (1 : 10) sei klar und scheide auch beim Stehen keine Öltröpfchen aus; mit Salpetersäure angesäuert, werde sie durch Silbernitrat und durch Baryumnitratlösung nicht verändert.

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure usw. unter 0° statt, so geht der Acetaldehyd zum Teil in eine andere Modifikation, den Metaldehyd, über, eine schön kristallisierende, in Wasser lösliche, in Alkohol und Äther schwer lösliche Verbindung. Der Metaldehyd sublimiert langsam bei 100°, schnell, unter teilweiser Rückverwandlung in gewöhnlichen Acetaldehyd und ohne vorher zu schmelzen, bei 112 bis 115°. Der Metaldehyd ist nach Hantzsch als ein polymerer Diacetaldehyd: $[(C^2H^4O)^2]^n$, anzusehen, der in Phenollösung einem tetramolekularen, $(C^2H^4O)^4$, in Thymollösung einem hexamolekularen, $(C^2H^4O)^6$, Acetaldehyd entspricht.

Der Paraldehyd und der Metaldehyd gehen beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd über; gegen Agentien verhalten sie sich im allgemeinen ebenso wie letzterer. Kalilauge, Ammoniak, Hydroxylamin, Natriumbisulfit, ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat und Chromsäure wirken jedoch nicht darauf ein. Bei langjähriger Aufbewahrung ist, aus nicht näher bekannten Ursachen, eine Umwandlung von Paraldehyd in Acetaldehyd und von Metaldehyd in Paraldehyd beobachtet worden. Die Reaktionsfähigkeit des Par- und Metaldehyds ist eine geringere als die des Aldehyds.

Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas in eiskalten, wasserfreien Aldehyd, so entsteht unter Abspaltung von Wasser das mit dem gewöhnlichen Dichloräther (s. S. 328) isomere, bei 116° siedende Äthylidenoxychlorür: $(CH^3—CHCl)^2O$. Bei längerem Stehen des Aldehyds mit verdünnter Salzsäure verwandelt er sich in Aldol, den Aldehyd der β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CH:O$. Das Aldol bildet eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, die bei der Destillation Crotonaldehyd und Wasser liefert.

Mit wasserfreier Blausäure vereinigt sich der Acetaldehyd direkt zu Cyanwasserstoff-Acetaldehyd: $CH^3—CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, (Äthylidencyanhydrin, Milchsäurenitril), einer bei 133° siedenden Flüssigkeit, welche durch konzentrierte Salzsäure in Chlorammonium und Milchsäure verwandelt wird. Das Milchsäurenitril entsteht auch bei der Einwirkung von Cyankalium- und Chlorammoniumlösung auf Acetaldehyd.

Beim Einleiten von Chlor in gut abgekühlten Aldehyd entsteht als Hauptprodukt Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$ (s. dort). Phosphorpentachlorid bildet Äthylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$ (s. S. 186).

Wird der Aldehyd mit wenig Chlorzink und einigen Tropfen Wasser oder mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumacetat längere Zeit auf 100° erhitzt, so verwandelt er sich unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd: C^4H^6O, eine farblose, bei 104 bis 105° siedende Flüssigkeit — Aldehydkondensation —:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH:O \end{array} + \begin{array}{l} CH:O \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH=CH \\ | \quad | \\ CH:O \; CH^3 \end{array}$$

Acetaldehyd — Crotonaldehyd

Alle oxydierend wirkenden Stoffe führen den Aldehyd in Essigsäure über. Ätzende Alkalien zersetzen ihn, namentlich in der Wärme, unter Bildung von Aldehydharzen. Die Aldehydharze scheinen in Beziehung zu den Benzolderivaten zu stehen, wenigstens gehen sie bei der Destillation mit Zinkstaub in Homologe des Benzols über. Ammoniak bildet in ätherischer Lösung aus Aldehyd farblose, glänzende, bei 70 bis 80° schmelzende Rhomboeder von Aldehydammoniak: $CH^3—CH<\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix}$. Wird letztere Verbindung, der wahrscheinlich die dreifache Formel: $[CH^3.CH=NH+H^2O]^3$ zukommt, längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, so geht sie in Tri-Äthylidenimin: $[CH^3.CH=NH]^3$, über; weiße, bei 85° schmelzende Kristalle. Im feuchten Zustande, oder bei Gegenwart von Alkohol sich selbst überlassen, geht das Aldehydammoniak in eine amorphe, zweisäurige Base, das Aldehydin oder Hydracetamid: $(CH^3—CH)^3N^2$, über.

Wird Aldehydammoniak mit Ammoniaklösung von 20 Proz. auf 140° erhitzt, so entsteht das dem Hexamethylentetramin entsprechende Hexaäthylidentetramin: $C^{12}H^{24}N^4$, welches aus Wasser in monoklinen, 6 Mol. H^2O enthaltenden Säulen kristallisiert. Durch Reduktion geht Aldehydammoniak in Äthylamin über.

Salpetrige Säure verwandelt das Aldehydammoniak in Nitrosoparaldimin: $C^6H^{12}O^2N.NO$, eine citronengelbe, bei 170° siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Letztere wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in das intensiv riechende, nicht unzersetzt flüchtige, ölige Amidoparaldimin: $C^6H^{12}O^2N.NH^2$, übergeführt, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paraldehyd und Hydrazin: $H^2N—NH^2$, zerfällt.

Hydroxylamin führt den Acetaldehyd in Acetaladoxim: $CH^3—CH=N.OH$, über (vgl. S. 336), eine farblose, aldehydähnlich riechende, bei 114 bis 115° siedende Flüssigkeit.

Schwefelwasserstoff verwandelt das Aldehydammoniak in wässeriger Lösung in Thialdin: $(CH^3—CH)^3S^2.NH$, farblose, monokline, in Wasser wenig lösliche, bei 43° schmelzende Kristalle. Schwefelkohlenstoff führt in alkoholischer Lösung das Aldehydammoniak in Kristalle von Carbothialdin: $C^5H^{10}N^2S^2$, über.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässerige, mit Salzsäure versetzte Lösung von Acetaldehyd, so scheidet sich als erstes Einwirkungsprodukt eine ölige, widerlich riechende Verbindung gleicher Moleküle Acetaldehyd und Thioacetaldehyd: $C^2H^4O + C^2H^4S$, aus, welche im reinen Zustande farblose, bei 60 bis 61° schmelzende Nadeln bildet. Wirkt Schwefelwasserstoff auf ein Gemisch aus gleichen Teilen Acetaldehyd, Wasser und starke Salzsäure, so entstehen α- und β-Parathioacetaldehyd oder α- und

β-Parasulfacetaldehyd: $(CH^3—CSH)^3$. Letztere bilden farblose und geruchlose, bei 101°, bzw. bei 125° schmelzende Nadeln.

Mit Äthylalkohol vereinigt sich der Acetaldehyd, unter Abspaltung von Wasser, zu Acetal oder Äthylidendiäthyläther: $CH^3—CH<^{O\,.\,C^2H^5}_{O\,.\,C^2H^5}$ [1]), einer farblosen, ätherisch riechenden, in Wasser 1 : 20 löslichen, bei 104° siedenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,821 bei 22°. Diese Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen.

Das Acetal findet sich in dem Vorlaufe der Spiritusfabriken; dasselbe entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aldehyds aus Alkohol mittels Platinmohr oder mittels Braunstein und Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Acetals destilliert man ein Gemisch aus 2 Tln. Äthylalkohol mit 3 Tln. gepulvertem Braunstein, 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tln. Wasser, bis 3 Tle. Flüssigkeit übergegangen sind. Letztere schüttelt man mit konzentrierter Chlorcalciumlösung, entwässert das Abgeschiedene mit geschmolzenem Chlorcalcium und rektifiziert wiederholt, wobei das zwischen 102 und 106° Übergehende als Acetal aufgefangen wird (Würtz).

Gegen Ätzalkalien ist das Acetal ziemlich beständig, von Säuren wird es bei Gegenwart von Wasser leicht in Aldehyd und Alkohol gespalten. Acetal gibt daher auf Zusatz von Natronlauge und Jodlösung direkt keine Jodoformreaktion, wohl aber, wenn die wässerige Lösung desselben zuvor mit Salzsäure angesäuert war. Durch Einwirkung von Chlor geht das Acetal in gechlorte Acetale über. Das Monochloracetal: $CH^2Cl—CH(O\,.\,C^2H^5)^2$, wird am leichtesten aus Dichloräther (s. S. 328) durch achtstündiges Kochen mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols und darauf folgendes Fraktionieren als eine bei 157° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht das Monochloracetal in Amidoacetal: $CH^2\,.\,NH^2-CH(O\,.\,C^2H^5)^2$, eine bei 163° siedende, unangenehm riechende, alkalische Flüssigkeit über. Rauchende Salzsäure führt bei 0° das Amidoacetal in den leicht zersetzlichen Amidoacetaldehyd: $CH^2\,.\,NH^2—CH:O$, über.

Der dem Acetal entsprechende Äthylidendimethyläther: $CH^3—CH<^{O\,.\,CH^3}_{O\,.\,CH^3}$, kommt im rohen Holzgeiste vor, infolge direkter Vereinigung von Acetaldehyd und Methylalkohol unter Abspaltung von H^2O, Siedep. 64°. Über das Verhalten des Acetaldehyds gegen Alkalibisulfit usw. s. S. 335 u. f.

Erkennung. Versetzt man einige Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 40) mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, fügt dann 2 bis 3 ccm der auf Aldehyd zu prüfenden wässerigen Flüssigkeit zu und erhitzt die Mischung kurze Zeit, so geht das Quecksilberoxyd in weißen Trimercurialdehyd $[2\,C^2H^4O\,.\,3\,HgO]^n$, über. Letzterer bleibt als weißes Pulver ungelöst, wenn das Gemisch, zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds, mit verdünnter Essigsäure geschüttelt wird. Nach Hantzsch läßt sich auf diese Weise noch 1 Tl. Aldehyd in 6000 Tln. Wasser nachweisen.

---

[1]) Döbereiner, welcher das Acetal bei der Oxydation des Äthylalkohols durch Platinmohr entdeckte, bezeichnete dasselbe zum Unterschiede von Acetaldehyd (siehe S. 346) als schweren Sauerstoffäther.

Die Acetale können auch aufgefaßt werden als die Äther des im freien Zustande nicht bekannten Äthylidenglycols: $CH^3—CH(OH)^2$, vgl. S. 291.

Über sonstige Reaktionen, welche zum Nachweis des Acetaldehyds dienen können, s. S. 335 und 337.

Anwendung. Der Acetaldehyd dient zur Darstellung von Paraaldehyd, Äthylidenchlorid, Butylchloral und anderer, nur theoretisch interessanter Präparate. In der Farbentechnik fand früher der Acetaldehyd Verwendung zur Herstellung des sogenannten Aldehydgrüns, jetzt dient er zur Darstellung von Chinaldin und Chinolingelb, sowie von Hydrazin (s. oben).

Chloral: $CCl^3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$.

Molekulargewicht: 147,5 *(147,36 O = 16)*.
(In 100 Tln., C: 16,29; H: 0,68; O: 10,85; Cl: 72,18.)

Syn.: *Chloralum*, *Chloralum anhydricum*, Chloralanhydrid, Trichloracetaldehyd.

Geschichtliches. Das Chloral und das Chloralhydrat wurden 1832 von Liebig entdeckt, die Zusammensetzung derselben jedoch erst von Dumas 1834 ermittelt. Die Einführung des Chloralhydrats in den Arzneischatz ist das Verdienst Liebreichs, welcher dasselbe 1869 zur arzneilichen Anwendung empfahl.

Das Chloral, welches seiner Konstitution nach als Trichloracetaldehyd aufzufassen ist:

$CH^3—CH:O$	$CCl^3—CH:O$
Acetaldehyd	Trichloracetaldehyd oder Chloral

ist nur schwierig durch direkte Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd (nur unter Neutralisation des hierbei gebildeten Chlorwasserstoffs) darzustellen. In großer Menge wird dasselbe dagegen gebildet bei der vollständigen Sättigung des Äthylalkohols mit trockenem Chlorgase, sowie beim Erhitzen von Trichloracetal mit konzentrierter Schwefelsäure. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf die Zuckerarten und auf andere Kohlehydrate werden kleine Mengen von Chloral gebildet.

Darstellung. Behufs Darstellung des Chlorals leitet man einen langsamen, jedoch ununterbrochenen Strom trockenen Chlorgases in Alkohol von 96 Vol.-Proz. so lange ein, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff nachläßt. Je nach der Menge des angewendeten Alkohols erfolgt die Sättigung nach kürzerer oder längerer Zeit. Bei Anwendung von 120 bis 150 Pfund Alkohol, einer Quantität, die bei der fabrikmäßigen Darstellung gewöhnlich auf einmal, verteilt in verschiedene miteinander in Verbindung stehende Ballons, zur Anwendung gelangt, ist hierzu eine Zeit von 12 bis 14 Tagen erforderlich. Anfänglich ist der Alkohol durch kaltes Wasser abzukühlen, gegen Ende der Operation dagegen auf etwa 60 bis 70° zu erwärmen.

Die Einwirkung des Chlors auf Äthylalkohol ist am einfachsten in der Weise zu erklären, daß zunächst aus letzterem Acetaldehyd: C^2H^4O, gebildet wird, und dieser alsdann im Momente der Entstehung zum Teil direkt eine Umwandlung in Trichloracetaldehyd oder Chloral: C^2HCl^3O, erleidet:

a) $C^2H^5.OH + 2\,Cl = C^2H^4O + 2\,HCl$
b) $C^2H^4O + 6\,Cl = C^2HCl^3O + 3\,HCl$.

Es ist jedoch anzunehmen, daß in weit größerem Umfange zunächst hierbei eine Reihe von intermediären Produkten gebildet werden, und zwar zunächst Acetal: $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$, durch Vereinigung von Aldehyd und Alkohol unter Wasseraustritt, hieraus Trichloracetal: $CCl^3—CH(OC^2H^5)^2$, und hieraus schließlich Chloralalkoholat: $CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$:

a) $CH^3—CH:O + 2\,C^2H^5.OH = H^2O + CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$

b) $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2 + 6\,Cl = CCl^3—CH(O.C^2H^5)^2 + 3\,HCl$

c) $CCl^3—CH(O.C^2H^5)^2 + HCl = CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5} + C^2H^5Cl.$

Die Einwirkung von Chlor auf Athylalkohol findet jedoch nicht ausschließlich nach obigen Gleichungen statt, sondern es entstehen dabei neben Chloral, infolge sekundärer Prozesse, noch wechselnde Mengen von Äthylen- und Äthylidenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Trichloräthan: $C^2H^3Cl^3$, Dichloräthylen: $C^2H^2Cl^2$, Trichloressigsäure: $C^2HCl^3O^2$, Dichloressigsäure: $C^2H^2Cl^2O^2$, Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, Trichloräthylalkohol: $C^2H^2Cl^3.OH$, usw. Ein Teil dieser Zersetzungsprodukte des Äthylalkohols verflüchtigt sich mit dem Chlorwasserstoffgase und dem Chloräthyl, welche nach obigen Gleichungen gebildet werden.

Ist die Einwirkung des Chlors auf den Äthylalkohol beendet, so bleibt schließlich in den Ballons, nach dem Erkalten, eine kristallinische Masse zurück, welche der Hauptmenge nach aus einer Verbindung des Chlorals mit Alkohol, dem Chloralalkoholat: $CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$, und etwas Chloralhydrat: $CCl^3—CH<^{OH}_{OH}$, besteht. Um aus diesem Rohprodukte reines Chloral darzustellen, erwärmt man dasselbe bei der Darstellung im großen in kupfernen, inwendig verbleiten, mit Rückflußkühler versehenen Destillierblasen so lange mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure, als noch Dämpfe von Chlorwasserstoff entweichen, hebt alsdann das abgeschiedene Chloral ab und unterwirft es der Destillation. Das meiste Chloral, welches auf diese Weise gewonnen wird, dient direkt oder nach nochmaliger Rektifikation über etwas Calciumcarbonat zur Darstellung von Chloralhydrat (siehe unten).

Bisweilen wird die Chlorierung des Alkohols in der Technik nicht bis zur vollständigen Umwandlung desselben in Chloralalkoholat und Chloralhydrat fortgesetzt, sondern nur bis ein bestimmtes spez. Gew. erreicht ist.

Eigenschaften. Das Chloral ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende, ätzend wirkende Flüssigkeit, welche nach Brühl bei 96 bis 97° siedet und bei 20° ein spez. Gew. von 1,512 besitzt. Bei längerer Aufbewahrung, schneller beim Schütteln mit einem mehrfachen Volum konzentrierter Schwefelsäure, verwandelt sich das Chloral in eine weiße, porzellanartige, polymere Modifikation, das Parachloral oder Metachloral [wahrscheinlich Trichloral: $(CCl^3—CH:O)^3$], welche in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Bei der Destillation geht das Parachloral wieder in gewöhnliches Chloral über.

Erwärmt man 3 Tle. Chloral mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure am Rückflußkühler, so geht es in Chloralid: $C^5H^2Cl^6O^3$, über, eine farblose, in langen Prismen kristallisierende Verbindung, welche bei 114 bis 115° schmilzt und bei 268° siedet. Seiner Konstitution nach ist das Chloralid aufzufassen als Trichlormilchsäure—Trichloräthylidenäther: $CCl^3—CH<^{CO.O}_{O}>CH—CCl^3$.

Das Chloral besitzt in noch höherem Grade als der Acetaldehyd die Fähigkeit, unter Lösung der doppelten Sauerstoff-Kohlenstoffbindung Additionsreaktionen (s. S. 335) zu liefern. Infolgedessen vermag es sich direkt mit Wasser, Alkohol, Formamid, Hydroxylamin, Aldoxim usw. zu verbinden, was bei dem Acetaldehyd nicht der Fall ist.

Bringt man das Chloral mit Wasser zusammen, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das Chloralhydrat: $CCl^3—CH<^{OH}_{OH}$ (s. unten). In ähnlicher Weise, wie mit Wasser, vereinigt sich auch das Chloral direkt mit den einatomigen Alkoholen zu Chloralalkoholaten. Löst man z. B. das Chloral in absolutem Äthylalkohol auf, so wird unter lebhafter Erwärmung Chloraläthylalkoholat: $CCl^3—CH<^{O.C^2H^5}_{OH}$, gebildet, welches beim Verdunsten seiner Lösung in farblosen, in Wasser langsam, unter Bildung von Chloralhydrat löslichen, bei 56° schmelzenden, bei 114 bis 115° siedenden Kristallen zurückbleibt.

In seinem sonstigen chemischen Verhalten zeigt das Chloral vollständig die Eigenschaften eines Aldehyds. Infolgedessen geht es bei der Oxydation (am besten mit rauchender Salpetersäure) leicht in Trichloressigsäure: $CCl^3—CO.OH$, über, vereinigt sich direkt mit sauren schwefligsauren Alkalien zu kristallinischen Verbindungen, reduziert ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Ammoniak und substituierten Ammoniaken (Aminbasen) den Aldehydammoniaken entsprechende kristallisierbare Verbindungen, z. B.: $CCl^3—CH<^{OH}_{NH^2}$, Chloralammoniak; $CCl^3—CH<^{OH}_{NH(CH^3)}$, Chloralmethylamin usw.

Hydroxylamin verbindet sich ebenfalls mit Chloral. Chloralhydroxylamin: $CCl^3—CHO + NH^2.OH$, durch Einwirkung von Hydroxylamin in der Kälte darstellbar, bildet glänzende, bei 98° schmelzende Kristallschuppen; Trichloraldoxim: $CCl^3—CH:N.OH$, durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin in konzentrierter wässeriger Lösung bei gelinder Wärme gebildet, riecht sehr stechend und schmilzt bei 38 bis 39°.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chloral in Pentachloräthan: $CCl^3—CCl^2H$; naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Salzsäure) führt es in Acetaldehyd: $CH^3—CH:O$, über; Schwefelwasserstoff bildet damit durch direkte Vereinigung farblose, bei 77° schmelzende Prismen oder Blätter von Chloralsulfhydrat, $CCl^3—CH<^{OH}_{SH}$. Weitere Reaktionen siehe unter Chloralhydrat.

Bei der Behandlung mit wässerigen Lösungen ätzender Alkalien, ätzender alkalischer Erden oder mit gebrannter Magnesia gehen das Chloral, das Chloralhydrat und andere unmittelbare Abkömmlinge des Chlorals in Chloroform und ameisensaures Salz über, z. B.:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl^3—CO:H} + KOH = \underset{\text{Chloroform}}{CCl^3H} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{H—CO.OK}$$

Chloralhydrat: $\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH:O \end{matrix} + H^2O$ oder $\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH{<}^{OH}_{OH} \end{matrix}$.

Molekulargewicht: 165,5 *(165,37 O = 16)*.
(In 100 Tln., C: 14,51; H: 1,83; O: 19,35; Cl: 64,31) oder (CCl^3—CH:O: 89,11; H^2O: 10,89).

Syn.: *Chloralum hydratum*, *Chloralum hydratum crystallisatum*, Trichloracetaldehydhydrat, Trichloräthylidenglycol.

Darstellung. Behufs Gewinnung von Chloralhydrat bringt man 100 Tle. Chloralanhydrid mit 12 Tln. Wasser zusammen, und läßt das sich stark erwärmende Gemisch langsam erkalten:

$$\underset{(147,5)}{CCl^3—CH:O} + \underset{(18)}{H^2O} = \underset{(165,5)}{CCl^3—CH{<}^{OH}_{OH}}$$

Bei etwa 30 bis 35° scheiden sich alsdann zunächst lockere Kristalle von Chloralhydrat aus, von denen der flüssige, alsbald zu einer dichten kristallinischen Masse erstarrende Teil leicht abgegossen werden kann. Mischt man das auf etwa 50° erwärmte Gemisch von Chloral und Wasser mit dem halben Volum erwärmten Chloroforms, so verwandelt sich beim langsamen Erkalten die ganze Masse allmählich in lockere Kristalle. Durch Umkristallisation aus warmem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin läßt sich das Chloralhydrat noch leichter in wohl ausgebildeten Kristallen erhalten.

Eigenschaften. Das Chloralhydrat bildet farblose, rhomboederähnliche Kristalle des monoklinen Systems vom spez. Gew. 1,901, welche unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 57° schmelzen, jedoch schon bei 51° infolge eintretender Spaltung stark zusammensintern. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Chloralhydrat einen schwachen, etwas stechenden Geruch. In Wasser löst sich das Chloralhydrat unter Wärmebindung mit Leichtigkeit auf (bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Tl. Wasser etwa 3 Tle. Chloralhydrat) zu einer schwach sauer reagierenden, unangenehm bitter, etwas ätzend schmeckenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol und Äther ist das Chloralhydrat leicht löslich; Petroleumäther, Petroleumbenzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen nur in der Wärme beträchtlichere Mengen davon auf. Letztere Lösungen des Chloralhydrats zeigen, zum Unterschiede von der wässerigen Lösung, sämtlich neutrale Reaktion.

Das Chloralhydrat verflüchtigt sich in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher, wenn man es schmilzt, oder wenn man die wässerige Lösung desselben der Destillation unterwirft. Erhitzt man das Chloralhydrat über seinen Schmelzpunkt hinaus, so gerät es zwischen 96 und 98° ins Sieden, indem es dabei vollständig in Chloral und Wasser zerfällt. Infolge dieser Dissoziation, welche das Chloralhydrat bei seinem Übergang in Dampfform erleidet, ist die Dampfdichte desselben eine anomale. Letztere wurde bei 100° als 2,81 (Luft = 1) ermittelt, während der unzersetzten Verbindung

$CCl^3—CH(OH)^2$ die doppelte Dampfdichte zukommen müßte. Die Dämpfe des Chloralhydrats sind nicht brennbar.

Gegen Oxydationsmittel, gegen Ätzalkalien, gegen Ammoniak, gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen naszierenden Wasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien verhält sich das Chloralhydrat wie das Chloral. Fuchsinschweflige Säure (s. S. 337) wird dagegen durch Chloralhydrat nicht gerötet.

Sättigt man eine Lösung von 3 Tln. Chloralhydrat in 1 Tl. Wasser mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine kristallinische, unangenehm mercaptanartig riechende Masse, welche durch Umkristallisation aus Alkohol, Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff rhomboedrische, bei 127 bis 128° schmelzende Kristalle von Chloralhydrosulfid: $(CCl^3—CH.OH)^2S$, liefert. Gelbes Schwefelammonium ruft in wässeriger Chloralhydratlösung allmählich eine rotbraune Färbung und nach längerem Stehen einen rotbraunen Niederschlag hervor.

Erwärmt man das Chloralhydrat längere Zeit am Rückflußkühler mit konzentrierter wässeriger Blausäure, so entsteht unter Abspaltung von Wasser Chloralcyanhydrat: $CCl^3—CH<\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$. Konzentrierte Salzsäure führt das Chloralcyanhydrat in Trichlormilchsäure: $CCl^3—CH(OH)—CO.OH$, über (s. dort).

Zur Darstellung des **Chloralcyanhydrats**, dessen wässerige Lösung als Ersatz von Bittermandelwasser vorgeschlagen ist, läßt man die Lösung von 1 Tl. Chloralhydrat in 1 Tl. Blausäure von 10 bis 12 Proz. einen Tag lang stehen, digeriert dann einige Stunden am Rückflußkühler, verdunstet hierauf die Mischung im Wasserbade und kristallisiert den Rückstand aus Schwefelkohlenstoff um. Farblose, dünne, bei 61° schmelzende Blättchen, welche leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind (Pinner, Bischoff).

Trägt man in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat (165,5 Gew.-Tle.) 1 Mol. Cyankalium (65 Gew.-Tle.[1]) ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absolutem Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen und Entweichen von Blausäure eine lebhafte Reaktion, als deren Resultat Dichloressigsäure-Äthyläther: $CHCl^2—CO.OC^2H^5$ (Siedep. 154 bis 157°), und dichloressigsaures Kalium: $CHCl^2—CO.OK$, hervorgehen (Wallach):

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl^3—CH(OH)^2} + KCN = \underset{\text{Dichloressigsäure}}{CHCl^2—CO.OH} + KCl + HCN$$

$$CHCl^2—CO.OH + C^2H^5.OH = CHCl^2—CO.OC^2H^5 + H^2O.$$

Ferrocyankalium (84 g) liefert die gleichen Produkte wie Cyankalium, wenn es mit wässeriger Chloralhydratlösung (50 g Chloralhydrat, 250 g Wasser) am Rückflußkühler gekocht wird.

Mit Campher zusammen gerieben, bildet das Chloralhydrat eine dicke Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins, die durch Wasser allmählich wieder in die beiden Komponenten zerlegt wird. Mit der sechsfachen Menge Glycerin auf 200° erhitzt, liefert Chloralhydrat Chloroform und senfölartig riechenden, bei 82° siedenden Ameisensäure-Allyläther: $H—CO.OC^3H^5$.

Anwendung. Das Chloralhydrat findet in konzentrierter Lösung zum Aufhellen mikroskopischer Präparate, hauptsächlich aber als schlaf-

[1]) Entsprechend 83 Gew.-Tln. käuflichen Cyankaliums.

erregendes Mittel arzneiliche Anwendung. Man glaubte früher, diese Wirkung des Chloralhydrats auf die leichte Zersetzbarkeit desselben in Chloroform und ameisensaures Salz (vgl. oben) zurückführen zu sollen, indem man annahm, daß das alkalisch reagierende Blut eine solche Spaltung veranlasse. Diese Erklärung der Chloralhydratwirkung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

Nach dem Genuß von Chloralhydrat tritt im Harn die in seideglänzenden Nadeln kristallisierende, bei 142° schmelzende Urochloralsäure: $C^8H^{11}Cl^3O^7$, in Gestalt ihres Natriumsalzes auf (v. Mering, E. Külz).

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Urochloralsäure in Trichloräthylalkohol: $C^2H^2Cl^3.OH$ (Siedep. 151°) und Glycuronsäure: $C^6H^{10}O^7$ (E. Külz):

$$C^8H^{11}Cl^3O^7 + H^2O = C^2H^2Cl^3.OH + C^6H^{10}O^7.$$

Nachweis des Chloralhydrats.

Um den Nachweis des Chloralhydrats in einem Untersuchungsobjekt zu führen, unterwirft man letzteres nach genügender Verdünnung mit Wasser und nach Zusatz einer kleinen Menge Alkohol aus einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte der direkten Destillation (I.). Sollte das Untersuchungsobjekt stark sauer oder alkalisch reagieren, so ist es vor der Destillation mit Magnesiumcarbonat bzw. mit Weinsäure zu versetzen, bis es schwach sauer reagiert.

Zur weiteren Erkennung des in dem Destillat (I.) befindlichen Chloralhydrats führe man direkt die auf S. 169 u. 170 für Chloroform angegebenen Reaktionen aus, oder man erwärme das Destillat (I.) mit etwas gebrannter Magnesia etwa eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler (vgl. Fig. 25 auf S. 174) und unterwerfe hierauf das Gemisch von neuem der Destillation (II.).

Durch das Kochen mit gebrannter Magnesia wird das ev. vorhandene Chloralhydrat in Chloroform und ameisensaures Magnesium: $(H—CO.O)^2Mg$, zerlegt:

$$2\,CCl^3—CH(OH)^2 + MgO = 2\,CHCl^3 + (H—CO.O)^2Mg + H^2O.$$

Von diesen beiden Spaltungsprodukten kann alsdann das Chloroform leicht nach den auf S. 169 u. 170 angegebenen Reaktionen in dem Destillate (II.) nachgewiesen werden. Zur Erkennung der gebildeten Ameisensäure dient der Destillationsrückstand von (II.). Zu diesem Behufe ist letzterer mit Wasser auszuziehen, die erzielte Lösung nach der Filtration auf ein kleines Volumen einzudampfen und alsdann auf Ameisensäure zu prüfen (s. dort).

Ist das Destillat I. direkt zur Prüfung verwendet worden, so führe man zur Unterscheidung von Chloralhydrat und Chloroform, welche die gleichen Reaktionen liefern, mit einem Teil desselben noch eine Aldehydreaktion unter Anwendung von Nesslerschem Reagens (vgl. S. 237) aus.

Aus der Menge des nach obiger Gleichung gebildeten ameisensauren Magnesiums läßt sich auch die Menge des vorhanden gewesenen Chloralhydrats annähernd ermitteln. Zu diesem Behufe wasche man den Destillationsrückstand von (II.) sorgfältig mit heißem Wasser aus und bestimme in dem eingedampften Filtrat das Magnesium in Gestalt von Magnesiumpyrophosphat (vgl. I. anorgan. Teil, S. 750). Aus der Menge letzterer Verbindung ergibt sich alsdann die entsprechende Menge Chloralhydrat nach dem Ansatze:

$$Mg^2P^2O^7 : 4\,CCl^3—CH(OH)^2 = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x.$$
$$(222{,}8) \qquad (662)$$

Genauer gestaltet sich die quantitative Bestimmung des Chloralhydrats, wenn man das Destillat (I.) mit überschüssiger, chlorfreier alkoholischer Kalilösung versetzt, die Mischung einige Zeit am Rückflußkühler kocht und hierauf das gebildete Chlorkalium nach dem Verjagen des Alkohols gewichts- oder maßanalytisch (nach Volhard, s. I. anorgan. Teil, S. 1101) bestimmt. 106,5 Gew.-Tle. Cl = 165,5 Gew.-Tln. ($CCl^3—CH(OH)^2$). Vgl. auch unten.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats in Leichenteilen extrahiere man eine gewogene Menge davon mit der doppelten Menge Alkohol von 70 Proz. durch Erwärmen am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten presse man die Masse aus und wiederhole die Extraktion noch zweimal. Die filtrierten Auszüge sind alsdann mit Salpetersäure anzusäuern, tropfenweise mit Silbernitrat zur Beseitigung der Chloride zu versetzen und zu filtrieren. Der geringe Überschuß an Silbernitrat ist hierauf durch Schütteln mit Magnesiumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu entfernen, das Filtrat schließlich mit chlorfreier Kalilauge einige Stunden am Rückflußkühler zu kochen und das gebildete Chlorkalium (s. oben) zu bestimmen.

Prüfung des Chloralhydrats.

Das zu arzneilichen Zwecken bestimmte Chloralhydrat finde nur in Gestalt von lockeren, farblosen, vollkommen trockenen, an der Luft nicht feucht werdenden Kristallen Verwendung. Die sonstige Reinheit ergibt sich aus folgenden Merkmalen:

Das Chloralhydrat schmelze nach vorhergehendem Zusammensintern (s. S. 354) bei 57°; auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtige es sich vollständig, ohne daß die entweichenden Dämpfe sich dabei entzünden: Chloralalkoholat.

In Wasser löse sich das Chloralhydrat leicht auf, ohne dabei ölige Tropfen abzuscheiden. Beigemengtes Chloralalkoholat würde sich hierbei in öligen Tropfen ausscheiden, die sich nur langsam in Wasser lösen. Die Gegenwart von Chloralalkoholat macht sich auch beim gelinden Erwärmen von 1 g des zu prüfenden Chloralhydrats mit 1 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 durch die auftretende Gelbfärbung und die Entwickelung roter Dämpfe bemerkbar.

Neutrale Reaktion. Die im Verhältnis von 1 : 10 bereitete alkoholische (Alkohol von 90 bis 91 Proz.) Chloralhydratlösung verändere empfindliches blaues Lackmuspapier durchaus nicht. Die wässerige Lösung besitze schwach saure Reaktion (vgl. oben).

Die im Verhältnis von 1 : 10 bereitete alkoholische Chloralhydratlösung werde durch Silbernitratlösung nicht getrübt: Salzsäure, Chlorverbindungen.

Erwärmt man das Chloralhydrat mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, so finde ohne Braunfärbung eine Zersetzung in Chloral und Wasser statt: fremde organische Chlorverbindungen, Chloralalkoholat usw.

Zur weiteren Kontrolle der Reinheit kann ev. der Gehalt des käuflichen Chloralhydrats an $CCl^3—CH(OH)^2$ maßanalytisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wäge man 2 bis 3 g des Chloralhydrats genau ab, löse es in wenig Wasser, füge 20 bis 30 ccm Normal-Kalilauge zu, erwärme gelinde und titriere den Überschuß an Normal-Kalilauge mit Normal- bzw. $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurück. Jedes Cubikcentimeter Normal-Kalilauge, welches zur Zersetzung des Chloralhydrats verbraucht war:

$$\underset{165{,}5}{CCl^3—CH(OH)^2} + \underset{56{,}1}{KOH} = CHCl^3 + H—CO.OK + H^2O,$$

entspricht 0,1655 g $CCl^3—CH(OH)^2$.

Spiritus aetheris chlorati.

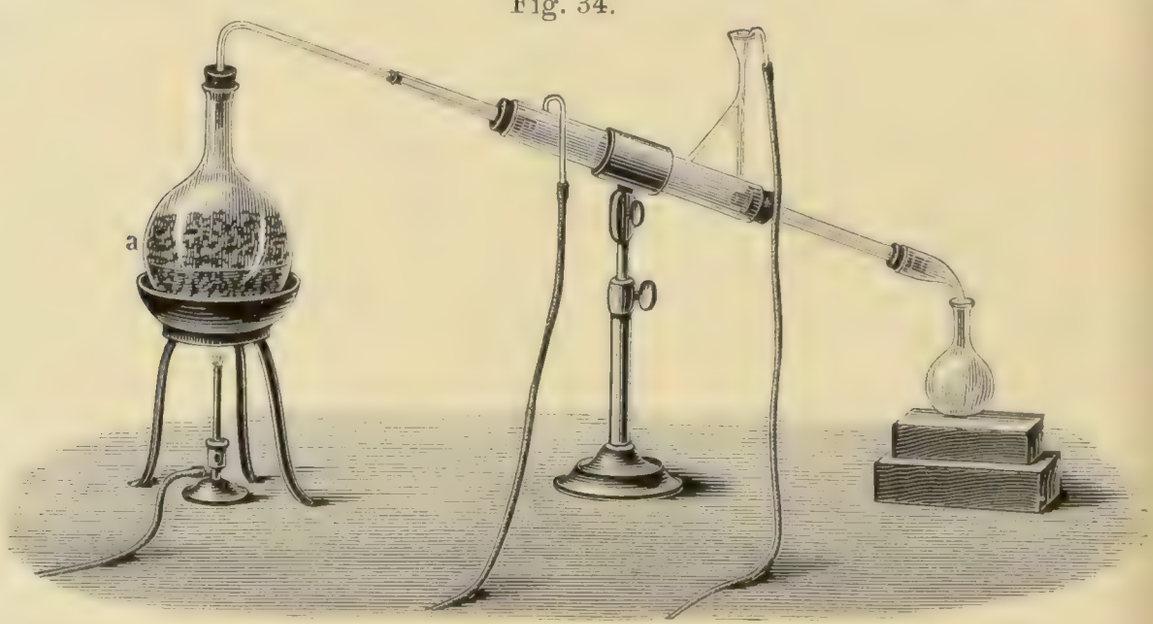
Syn.: *Spiritus salis dulcis, Spiritus muriatico-aethereus*, versüßter Salzgeist, weingeisthaltiger schwerer Salzäther.

Unter dem Namen „Salzgeist“ oder „Salzäther“ sind seit langer Zeit Flüssigkeiten im arzneilichen Gebrauch, welche je nach ihrer Bereitung sehr verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Als sogenannten leichten Salzgeist bezeichnete man ein Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Äthylalkohol, welches seiner chemischen Natur nach im wesentlichen als eine Lösung von Chloräthyl: C^2H^5Cl, in Äthylalkohol zu betrachten ist (vgl. S. 185). Die Bereitungsweise dieser Flüssigkeit durch Destillation von Äthylalkohol mit konzentrierter Salzsäure lehrte bereits Basilius Valentinus im 15. Jahrh. kennen. Die späteren Vorschriften von Glauber, Börhave, Pott, Rouelle, Wiegleb, Woulffe und anderen sind nur Modifikationen und Verbesserungen der von Basilius Valentinus gemachten Angaben.

Von jenem leichten Salzgeist ist der sogenannte schwere Salzgeist oder schwere Salzäther zu unterscheiden, welcher durch Ein-

Fig. 34.



wirkung von Chlor auf Äthylalkohol erzeugt wird und seiner Natur nach als ein Gemenge von Abkömmlingen des Chlorals mit Acetal, Chloracetal usw. zu betrachten ist.

Scheele und Westrumb, welche zuerst die Bereitung des schweren Salzäthers 1783 lehrten, unterwarfen ein erkaltetes Gemisch aus 10 Tln. absoluten Alkohols und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 Tln. Kochsalz und 6 bis 8 Tln. gepulverten Braunsteins der direkten Destillation, schüttelten das Destillat mit Wasser, entwässerten das abgeschiedene Öl mit Chlorcalcium und rektifizierten alsdann dasselbe.

Die gegenwärtig noch unter dem Namen „*Spiritus aetheris chlorati* etc.“ bisweilen arzneilich verwandte Flüssigkeit ist zu betrachten als eine Lösung des sogenannten schweren Salzgeistes in Alkohol, d. h. als eine alkoholische Lösung einer Reihe von Produkten, die durch Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol gebildet werden. Die Natur und das Mengenverhältnis dieser

Produkte ist verschieden, je nach der Art der Chloreinwirkung, je nach der Temperatur, welche dabei obwaltet, je nach der Dauer derselben und je nach der Stärke des verwendeten Äthylalkohols. Der nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* bereitete *Spiritus aetheris chlorati* enthält als wesentlichsten Bestandteil Chloralhydrat und Chloralalkoholat, neben wechselnden Mengen von Chloräthyl, höheren Chlorsubstitutionsprodukten des Äthans, Acetaldehyd, Essigsäureäthyläther, Acetal, Chlorsubstitutionsprodukten des Acetals und anderen Verbindungen.

Darstellung. Nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* bringt man Braunstein in haselnußgroßen Stücken in solcher Menge in einen Kolben *a* (Fig. 34), daß derselbe von einem Gemisch aus 6 Tln. roher Salzsäure (vom spez. Gew. 1,16 bis 1,17, entsprechend 30 bis 33 Proz. HCl) und 24 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. nicht bedeckt wird, sondern aus der Flüssigkeit hervorragt, verbindet alsdann den Kolben mit einem Liebigschen Kühler und destilliert im Sandbade 25 Tle. ab. Das auf diese Weise gewonnene Destillat werde durch Schütteln mit etwas gebrannter Magnesia von freier Säure befreit und hierauf, nach dem Filtrieren, aus dem Wasserbade rektifiziert, so daß 21 Tle. Destillat erhalten werden.

Nachstehende Gleichungen mögen einen Teil der zahlreichen Prozesse veranschaulichen, welche sich bei der Bereitung des *Spiritus aetheris chlorati* nach obiger Vorschrift vollziehen.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein nach obiger Bereitungsweise gebildete Chlor:

$$MnO^2 + 4\,HCl = 2\,Cl + MnCl^2 + 2\,H^2O,$$

führt einen Teil des Äthylalkohols in Chloral bzw. in Chloralhydrat: $CCl^3—CH(OH)^2$, und Chloraläthylalkoholat: $CCl^3—CH<^{OH}_{O\,.\,C^2H^5}$, über (vgl. S. 351 u. 352).

Ein anderer Teil des Äthylalkohols wird durch den Aldehyd, welcher durch die oxydierende Wirkung des Chlors gebildet wird, in Acetal: $CH^3—CH<^{O\,.\,C^2H^5}_{O\,.\,C^2H^5}$ (s. S. 352), verwandelt, welches seinerseits infolge der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor teilweise in gechlorte Acetale: Mono-, Di- und Trichloracetal, übergeht.

Das in dem *Spiritus aetheris chlorati* vorhandene Chloräthyl: C^2H^5Cl, verdankt im wesentlichen seine Entstehung wohl der Einwirkung der Salzsäure auf Äthylalkohol:

$$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O.$$

Ein Teil des auf diese Weise gebildeten Chloräthyls erleidet jedoch durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff eine Umwandlung in chlorreichere Substitutionsprodukte des Äthans.

Aus vorstehendem wird zur Genüge ersichtlich sein, daß die Zusammensetzung des *Spiritus aetheris chlorati* eine sehr mannigfaltige und je nach den bei der Darstellung obwaltenden Bedingungen auch eine sehr verschiedene sein kann. Schon kleine Schwankungen in der Destillationstemperatur oder kleine Unterschiede in der Ausführung der Destillation können nicht nur bewirken, daß der eine oder der andere obiger Prozesse bald mehr oder minder in den Vordergrund tritt, sondern daß sich nebenher noch weitere Reaktionen, wie Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäure-Äthyläther usw., vollziehen.

Da die Hauptmenge des angewendeten Äthylalkohols bei obiger Bereitungsweise unverändert überdestilliert, so bildet das schließlich resultierende

Destillat nur eine mehr oder minder stark verdünnte alkoholische Lösung obiger Produkte.

Eigenschaften. Der *Spiritus aetheris chlorati* ist eine farblose, völlig flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem, ätherischem Geruch und brennendem Geschmack. Das spez. Gew. desselben beträgt 0,838 bis 0,842. Der *Spiritus aetheris chlorati* werde in gut verschlossenen, ganz angefüllten kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Spiritus aetheris chlorati* ergibt sich durch die vollkommene Farblosigkeit, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion, das richtige spez. Gew. und das Nichtgetrübtwerden durch Silbernitratlösung. Eine Beimengung von *Spiritus aetheris nitrosi* würde sich in dem *Spiritus aetheris chlorati* leicht bei der Schichtung des letzteren mit einem gleichen Volum frisch bereiteter, salzsäurehaltiger Eisenvitriollösung durch eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten allmählich eintretende braune Zone zu erkennen geben.

Chloralammoniak (Chloralamid): $CCl^3—CH:O + NH^3$ oder $CCl^3—CH<^{OH}_{NH^2}$, bildet kleine, bei 62 bis 64° schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser sind. Durch heißes Wasser wird das Chloralammoniak in Chloroform und Ammoniumformiat zersetzt. Zur Darstellung desselben leitet man unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Chloralanhydrid in Chloroform (R. Schiff).

Wird Chloralhydrat mit trockenem Ammoniumacetat bis zum Kochen erhitzt und das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag von Chloralimid: $[CCl^3—CH=NH]^3$, aus (Pinner). Letzteres kristallisiert in farblosen, bei 150 bis 155° schmelzenden Nadeln, die wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Chloralammoniak auf 100° oder durch Erwärmen von 5 Tln. Chloralammoniak mit 2 Tln. Chloral.

Chloralformamid: $CCl^3—CH:O + H—CO.NH^2$ oder $CCl^3—CH<^{OH}_{NH.CHO}$.

Molekulargewicht: 192,5 (*192,39 O = 16*).
(In 100 Tln., $CCl^3—CH:O$: 76,60; $H—CO.NH^2$: 23,40.)
Chloralum formamidatum.

Das Chloralformamid entsteht durch direkte Addition, wenn gleiche Moleküle Chloralanhydrid und Formamid zusammengebracht werden (E. Schering):

$$CCl^3—CH:O + H—CO.NH^2 = CCl^3—CH<^{OH}_{NH.CHO}$$

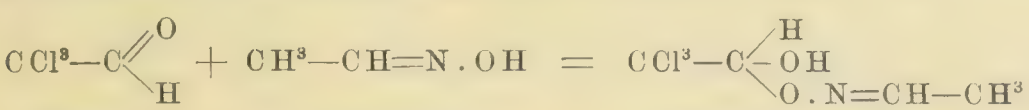
Dasselbe bildet glänzende, farblose, bei 115° schmelzende Kristalle, welche sich in 10 Tln. kalten Wassers und in 1,5 Tln. Alkohol von 96 Proz. zu einer etwas bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Wasser von mehr als 60° zersetzt es in seine Komponenten (bzw. in Chloralhydrat und Ammoniumformiat). Dasselbe findet bei der Destillation statt. Ätzalkalien zersetzen das Chloralformamid in Chloroform, Ammoniak und Alkaliformiat; verdünnte Säuren sind dagegen ohne Einfluß. Das Chloralformamid wird bisweilen fälschlicherweise auch als „Chloralamid“ bezeichnet.

Prüfung. Die Reinheit des Chloralformamids ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit (ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln), die neutrale Reaktion der alkoholischen Lösung (1 : 10) und die Indifferenz derselben gegen Silbernitratlösung.

Chloralharnstoff: $CCl^3—CH:O + CO(NH^2)^2$, entsteht, wenn man wässerige, konzentrierte Harnstofflösung (etwas im Überschuß) mit wässeriger Chloralhydratlösung versetzt und das Gemisch freiwillig verdunsten läßt. Farblose, rhombische, gegen 150° schmelzende Kristalle, welche sich leicht in der Wärme, schwerer in der Kälte in Wasser und Alkohol lösen. Eine zweite Verbindung: $2\,CCl^3—CH:O + CO(NH^2)^2$, entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Chloralanhydrid mit 1 Mol. Harnstoff auf 100°. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Sie kristallisiert aus Alkohol in farblosen, gegen 190° schmelzenden, sechsseitigen Tafeln oder Nadeln.

Als Somnal wurde zeitweilig eine aus Chloral, Alkohol und Urethan bestehende Arzneimischung als Schlafmittel angepriesen.

Chloraloxime. Wird Chloralanhydrid mit Aldoximen (s. S. 336) oder Acetoximen (s. S. 369) zusammengebracht, so findet eine direkte Vereinigung der Komponenten zu sogenannten „Chloraloximen“ statt, z. B.:



Chloral Aldoxim Chloral-Acetaldoxim.

Diese Verbindungen, welche arzneilich empfohlen werden, sind in Alkohol und in Äther leicht, weniger leicht in Wasser löslich. In der Wärme werden sie durch Wasser gespalten. Aus Petroleumäther können diese Chloraloxime leicht umkristallisiert werden. Chloral-Acetaldoxim: $[CCl^3—CH:O + CH^3—CH=N.OH]$ schmilzt bei 74°; Chloral-Benzaldoxim: $[CCl^3—CH:O + C^6H^5—CH=N.OH]$ bei 62°; Chloral-Acetoxim: $[CCl^3—CH:O + (CH^3)^2=C:N.OH]$ bei 72°; Chloral-Acetophenonoxim: $[CCl^3—CH:O + \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>C=N.OH]$ bei 81°; Chloral-Campheroxim: $[CCl^3—CH:O + C^{10}H^{16}=N.OH]$ bei 98° (v. Heyden, Jenssen).

Bromal: $CBr^3—CH:O$.

Syn.: *Bromalum, Bromalum anhydricum*, Tribromacetaldehyd.

Geschichtliches. Das Bromal und das Bromalhydrat sind i. J. 1832 von Löwig entdeckt worden.

Darstellung. Die Darstellung des Bromals geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Chlorals, indem man Brom im dampfförmigen Zustande in Äthylalkohol so lange einleitet, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachläßt. Das auf diese Weise schließlich resultierende Produkt wird alsdann zunächst der Destillation im Wasserbade, schließlich im Sandbade unterworfen, und werden hierbei die zwischen 165 und 180° übergehenden Fraktionen gesondert. Aus letzterem Anteile läßt sich dann das Bromal durch wiederholte fraktionierte Destillation rein erhalten (Schäffer).

Neben Bromal und Bromwasserstoff entstehen bei der Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Äthylalkohol als Nebenprodukte: Bromäthyl: C^2H^5Br, bromierte Bromäthyle, Bromoform: $CHBr^3$, Bromkohlenstoff: CBr^4, Dibromessigsäure: $CHBr^2—CO.OH$, usw.

Das Bromal kann auch in der Weise bereitet werden, daß man nach und nach 30 bis 40 Tle. flüssigen Broms in 10 Tle. gut abgekühlten, absoluten Äthylalkohols einträgt und das Gemisch 12 bis 14 Tage beiseite stellt (Löwig). Nach dieser Zeit destilliert man von dem Gemisch drei Viertel ab, mischt den Destillationsrückstand mit 2 Tln. warmen destillierten Wassers, läßt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden in einer flachen Schale

stehen und sammelt alsdann die ausgeschiedenen Kristalle von Bromalhydrat. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle können leicht durch Umkristallisation aus Petroleumäther oder Benzol gereinigt und durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure in Bromalanhydrid übergeführt werden.

Auch bei der Einwirkung von Brom auf Paraldehyd, der in Essigäther gelöst ist, wird Bromal gebildet (Pinner).

Eigenschaften. Das Bromal ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bei 172 bis 173° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. In seinem Verhalten zeigt dasselbe die größte Ähnlichkeit mit dem Chloral. Spez. Gew. 3,34. Mit Wasser liefert das Bromal ein kristallinisches Hydrat, das Bromalhydrat: $CBr^3—CH<^{OH}_{OH}$, welches durch Umkristallisieren in große Kristalle von der Form des Kupfervitriols verwandelt werden kann. Dieselben schmelzen bei 53,5°, sind nicht unzersetzt destillierbar, sondern zerfallen schon bei 100 bis 110° in Bromal und Wasser. Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien geht das Bromal in Bromoform und in ameisensaures Salz über; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure: $CBr^3—CO.OH$.

Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starker Erwärmung Bromaläthylalkoholat: $CBr^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$, als eine in dicken Nadeln kristallisierende, bei 44° schmelzende Verbindung.

Das Bromalhydrat findet nur sehr beschränkte arzneiliche Anwendung, da es als schlaferregendes Mittel dem Chloralhydrat bedeutend nachsteht.

Ein dem Chloral und dem Bromal entsprechendes Jodal (Trijodacetaldehyd): $CJ^3—CH:O$, ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch Erhitzen von Chloral und Jodkalium entsteht nur Chloroform.

Der **Propionsäurealdehyd:** $CH^3—CH^2—CH:O$ (Propylaldehyd, Propylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des normalen Propylalkohols entsteht, ist eine farblose, bei 49° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8064 bei 15°. Propylbromalhydrat: $C^3H^3Br^3O + 2H^2O$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 61,5° schmelzen.

Der **normale Buttersäurealdehyd:** $CH^3—CH^2—CH^2—CH:O$ (normaler Butylaldehyd, Butylidenoxyd), entsteht bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges aus den Calciumsalzen der normalen Buttersäure und der Ameisensäure. Farblose, bei 74° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,817 bei 20°.

Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$ oder $CH^3—CHCl—CCl^2—CH:O$.

Molekulargewicht: 175,5 (*175,39 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 27,37; H: 2,87; O: 9,12; Cl: 60,64.)

Syn.: *Butylochloralum*, *Chloralum butyli*, Trichlorbutylaldehyd (Crotonchloral).

Geschichtliches. Das Butylchloral ist i. J. 1870 durch Krämer und Pinner entdeckt und zunächst als Crotonchloral bezeichnet worden, da man dasselbe anfänglich irrtümlicherweise als Trichlorcrotonsäurealdehyd: $C^4H^3Cl^3O$, betrachtete. Die späteren Untersuchungen von Pinner (1875) zeigten jedoch, daß diese Verbindung zwei Atome Wasserstoff mehr enthält, als man ursprünglich annahm, mithin dieselbe nicht als ein Abkömmling des Crotonsäurealdehyds: C^4H^6O, sondern des normalen Butter-

säurealdehyds: C^4H^8O, zu betrachten und daher als Trichlorbutylaldehyd oder Butylchloral zu bezeichnen ist.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Butylchlorals leitet man in Acetaldehyd, besser noch in Paraldehyd (s. S. 347), einen langsamen Strom trockenen Chlorgases so lange ein, als dasselbe noch davon absorbiert wird. Im Anfange der Operation ist eine sehr sorgfältige Abkühlung des Aldehyds erforderlich, gegen Ende derselben muß die Flüssigkeit vorsichtig erwärmt, schließlich sogar die Temperatur auf 100° gesteigert werden. Die Reinigung der durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltenen Produkte kann durch fraktionierte Destillation geschehen, jedoch ist es vorteilhafter, das Rohprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure zu schütteln und nur die sich abhebende obere Schicht zu fraktionieren oder, falls man die obere Schicht von der Schwefelsäure nicht trennen kann, die ganze Masse der Destillation zu unterwerfen.

Die Bildung des Butylchlorals ist wahrscheinlich auf folgende Gleichungen zurückzuführen:

a) $2\,CH^3{-}CH{:}O = H^2O + CH^3{-}CH{=}CH{-}CH{:}O$
Acetaldehyd — Crotonaldehyd

b) $CH^3{-}CH{=}CH{-}CH{:}O + 2\,Cl = HCl + CH^3{-}CH{=}CCl{-}CH{:}O$
Crotonaldehyd — Monochlorcrotonaldehyd

c) $CH^3{-}CH{=}CCl{-}CH{:}O + 2\,Cl = CH^3{-}CHCl{-}CCl^2{-}CH{:}O$ [1])
Monochlorcrotonaldehyd — Trichlorbutylaldehyd (Butylchloral).

Eigenschaften. Das Butylchloral bildet eine farblose, ölige, eigentümlich, dem Chloral ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 163 bis 165° siedet. Mit Wasser verbindet sich das Butylchloral zu einem kristallinischen Hydrat: $C^4H^5Cl^3O + H^2O$; mit Äthylalkohol geht es nur schwierig eine Verbindung ein. Ätzende Alkalien führen das Butylchloral in Dichlorpropylen oder Dichlorallylen: $CHCl{=}CCl{-}CH^3$ (Siedep. 75°), und in ameisensaures Salz über:

$$C^4H^5Cl^3O + 2\,KOH = C^3H^4Cl^2 + H{-}CO.OK + H^2O + KCl.$$

Salpetersäure verwandelt das Butylchloral in Trichlorbuttersäure: $C^4H^5Cl^3O^2$, welche in farblosen, strahlig vereinigten, bei 44° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die Konstitution des Butylchlorals findet in der Formel $CH^3{-}CHCl{-}CCl^2{-}CH{:}O$ Ausdruck.

Butylchloralhydrat: $C^4H^5Cl^3O + H^2O$ oder $CH^3{-}CHCl{-}CCl^2{-}CH(OH)^2$.

Molekulargewicht: 193,5 (*193,4 O = 16*).
(In 100 Tln., $C^4H^5Cl^3O$: 90,68; H^2O: 9,32.)

Syn.: *Butylochloralum hydratum*, *Chloralum butyli hydratum* (Crotonchloralhydrat).

Bringt man das Butylchloral (9 Tle.) mit Wasser (1 Tl.) zusammen, so vereinigt es sich mit letzterem, wenn auch nicht so schnell wie das gewöhnliche Chloral, zu einer festen, kristallinischen Masse, welche leicht durch Umkristallisation aus heißem Wasser zu reinigen ist. Das Butylchloralhydrat

---

[1]) Vielleicht entsteht hierbei auch zunächst Monochloraldehyd: C^2H^3ClO, und aus diesem erst Monochlorcrotonaldehyd: C^4H^5ClO:

$$C^2H^4O + 2\,Cl = C^2H^3ClO + HCl$$
$$C^2H^4O + C^2H^3ClO = H^2O + C^4H^5ClO.$$

bildet, aus Wasser umkristallisiert, blendend weiße, seideglänzende, sehr dünne, süßlich riechende, bitterlich schmeckende Blättchen, welche bei 78° unter Spaltung in Wasser und Butylchloral schmelzen.

Das Butylchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer (etwa 1 : 30), in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich mit großer Leichtigkeit. Bei der Destillation zerfällt es in Butylchloral und Wasser. In Alkohol löst sich das Butylchloralhydrat leicht auf und kristallisiert aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute und die Augen heftig an. Gegen Agentien verhält sich das Butylchloralhydrat ebenso wie das Butylchloral. Wird das Butylchloralhydrat mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin übergossen, so verwandelt es sich in ein öliges, in Wasser unlösliches Oxim: $C^3H^4Cl^3—CH=N.OH$, welches aus Ligroin in Oktaedern, die bei 65° schmelzen, kristallisiert.

Das Butylchloralhydrat findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung, da es in ähnlicher Weise wirkt wie das gewöhnliche Chloralhydrat. Nach dem Genusse des Butylchloralhydrats tritt im Harn die in seideglänzenden Nadeln kristallisierende Urobutylchloralsäure: $C^{10}H^{15}Cl^3O^7$, als Natriumsalz auf. Letztere zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trichlorbutylalkohol: $C^4H^7Cl^3O$ (Schmelzp. 61,5°), und in Glycuronsäure: $C^6H^{10}O^7$ (v. Mering, E. Külz):

$$C^{10}H^{15}Cl^3O^7 + H^2O = C^4H^7Cl^3O + C^6H^{10}O^7.$$

Prüfung. Das Butylchloralhydrat bilde weiße, lockere, vollkommen trockene Kristallblättchen, welche vollkommen flüchtig sind und bei 78° schmelzen. Die alkoholische Lösung (1 : 10) besitze neutrale Reaktion und werde auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht getrübt: Salzsäure, fremde Chlorverbindungen. Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure trete keine Braunfärbung, sondern nur eine Abscheidung von farblosen, öligen Tropfen des Butylchlorals ein: fremde Chlorverbindungen.

Der Isobuttersäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH—CH:O$ (Isobutylaldehyd, Isobutylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des primären Isobutylalkohols gebildet wird, siedet bei 62 bis 63°. Spez. Gew. 0,794 bei 20°.

Der normale Valeriansäurealdehyd: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH:O$, siedet bei 102°; der Isovaleriansäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH—CH^2—CH:O$, welcher sich in kleiner Menge in dem wässerigen Destillate einiger Pflanzen findet, sowie bei der Oxydation der Gelatine mit H^2O^2 (Neuberg) und bei der Gärung der Getreide- und Melassemaischen (Ehrlich) entsteht (Valeral), bei 92,5; der Capronsäurealdehyd: $C^6H^{12}O$ (Hexylaldehyd), bei 128°.

Der Oenanthsäurealdehyd: $C^7H^{14}O$ (Heptylaldehyd, Oenanthaldehyd, Oenanthol), wird durch trockene Destillation des Ricinusöles, namentlich im luftverdünnten Raume, erhalten. Derselbe entsteht in geringer Menge auch beim Ranzigwerden der Fette. Das Oenanthol ist eine stark lichtbrechende, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 154° und hat ein spez. Gew. von 0,827 bei 17°.

Der Caprylaldehyd: $C^8H^{16}O$, findet sich in kleiner Menge im Zitronenöl (v. Soden); der Pelargonaldehyd: $C^9H^{18}O$, welcher auch bei der Zersetzung des Ölsäureozonids (s. dort) durch Wasser gebildet wird, im Zitronenöl (v. Soden), im Ceylonzimtöl und im deutschen Rosenöl (Schimmel & Co.); der Caprinaldehyd: $C^{10}H^{20}O$, im Lemongrasöl, im Apfelsinenschalenöl und im Akazienblütenöl (Schimmel & Co.); der Laurin-

aldehyd: $C^{12}H^{24}O$, im Edeltannenöl (Schimmel & Co.); der Myristinaldehyd: $C^{14}H^{28}O$, vom Schmelzp. 23,5°, zu 1 Proz. im ätherischen Öl der Rinde von *Ocotea usambarensis* (Lauraceen), R. Schmidt, Veilinger.

Der Palmitinsäurealdehyd: $C^{16}H^{32}O$ (Palmitylaldehyd, Cetylaldehyd), ist eine weiße, kristallinische, bei 34° schmelzende Masse.

2. Doppelaldehyde (Dialdehyde): $C^nH^{2n-2}O^2$ oder $C^nH^{2n}(CH:O)^2$.

Ebenso wie man die einfachen Aldehyde der Fettsäurereihe betrachten kann als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe CH:O ersetzt ist, kann man die Doppelaldehyde ansehen als diese Kohlenwasserstoffe, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe CH:O ersetzt sind. Die Doppelaldehyde bilden (neben Alkoholsäuren) die intermediären Oxydationsprodukte der primären Glycole. Bei der Oxydation liefern sie zweibasische Säuren. In ihrem Verhalten zeigen die Doppelaldehyde große Ähnlichkeit mit den einfachen Aldehyden, sie polymerisieren jedoch noch mit größerer Leichtigkeit als jene.

Als das Anfangsglied der Reihe der Doppelaldehyde: $C^nH^{2n-2}O^2$, ist der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal: O:HC—CH:O, zu betrachten.

Das Glyoxal entsteht neben Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylenglycol, auf Äthylalkohol, sowie auf Aldehyd und Paraldehyd:

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH:O$	$CH:O$	$CO.OH$
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CH:O$	$CO.OH$
Äthylenglycol	Glycolsäure	Glyoxylsäure	Glyoxal	Oxalsäure.

Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Ozon auf Zimtaldehyd und Zersetzen des hierbei zunächst gebildeten Ozonids mit Wasser (Harries).

Das Glyoxal ist im polymerisierten Zustande eine farblose, zerfließliche Masse, welche bei der Oxydation zunächst Glyoxylsäure als sirupartige Flüssigkeit und weiter Oxalsäure liefert. Bei der Destillation mit P^2O^5 geht das nach obigen Darstellungsmethoden erhaltene polymere Glyoxal in die monomolekulare Verbindung über. Letztere ist eine goldgelbe, kristallinische, bei 15° schmelzende und bei 51° siedende Masse, deren Dampf intensiv smaragdgrün gefärbt ist (Harries).

Mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak verbindet sich das Glyoxal zu Glyoxalin: $\begin{matrix} CH—NH \\ \| \quad\quad \diagdown \\ CH—N \quad\quad // \end{matrix}$CH, welches in farblosen, bei 88 bis 89° schmelzenden Prismen kristallisiert. Neben Glyoxalin entsteht Glycosin: $C^6H^6N^4$, als amorphe Masse mit basischen Eigenschaften. Hydroxylamin führt das Glyoxal in Glyoxim: $\begin{matrix} CH=N.OH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH=N.OH \end{matrix}$, über; farblose, rhombische, bei 178° schmelzende Kristalle.

Dimethylglyoxim: $\begin{matrix} CH^3.C=N.OH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH^3.C=N.OH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetyl (s. dort). Zur Darstellung desselben läßt man zu einer Lösung von 850 ccm Methyl-Äthylketon in 30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, unter fortwährendem Umrühren, 1000 ccm Amylnitrit aus einem Scheidetrichter innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden tropfenweise zufließen. Die Temperatur ist hierbei durch Abkühlung auf 40 bis 50° zu erhalten. Zu dem Reaktionsgemisch fügt man hierauf 800 g Eis und eine Lösung von

378 g NaOH in 800 ccm Wasser. Durch halbstündiges Schütteln kann dann die gebildete Nitrosoverbindung in die wässerige alkalische Flüssigkeit übergeführt werden:

$$CH^3—CH^2—CO—CH^3 + HNO^2 = CH^3—C(N.OH)—CO—CH^3 + H^2O.$$

Der abgeschiedene Amylalkohol ist hierauf zu trennen, und die wässerige Flüssigkeit noch einige Male mit Äther auszuschütteln. Alsdann fügt man der alkalischen Flüssigkeit eine berechnete Menge von salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, zu und erwärmt eine Stunde lang im Wasserbade:

$$CH^3—C(N.OH)—CO—CH^3 + NH^2.OH$$
$$= H^2O + CH^3—C(N.OH)—C(N.OH)—CH^3.$$

Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach anzusäuern, das ausgeschiedene Dimethylglyoxim abzusaugen, mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen (Gandarin).

Das Dimethylglyoxim bildet weiße, bei 240° schmelzende Kristalle, welche sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Das Dimethylglyoxim findet zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Nickel Verwendung (Tschugaeff, Brunck). Zu diesem Zweck versetzt man die neutrale, nickelhaltige Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim: scharlachroter, in Wasser unlöslicher Niederschlag,

$$(CH^3)^2C^2(NO)^2Ni + (CH^3)^2C^2(N.OH)^2.$$

Succinaldehyd: $C^2H^4(CH:O)^2$, Bernsteinsäurealdehyd, entsteht im polymerisierten Zustande als glasige Masse bei der Einwirkung von N^2O^3 auf Succindialdoxim (s. Pyrrol). Durch Destillation im luftverdünnten Raume resultiert der monomolekulare Succinaldehyd als ein dünnflüssiges, bei 169 bis 171° siedendes Liquidum (Harries).

Außer dem Glyoxal und dem Succinaldehyd kennt man von der Gruppe der Doppelaldehyde $C^nH^{2n-2}O^2$ im isolierten Zustande bis jetzt nur vereinzelte Vertreter: Adipinsäurealdehyd: $C^4H^8(CH:O)^2$, resultiert bei der Oxydation der Dioxykorksäure: $C^8H^{14}O^6$, mit Bleisuperoxyd; önantholartig riechendes Öl, welches rasch durch Abspaltung von Wasser in Cyklopentenaldehyd: $C^5H^7—CH:O$, übergeht. Korksäurealdehyd: $C^6H^{12}(CH:O)^2$, durch Oxydation von Dioxysebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^6$, mit Bleisuperoxyd erhalten, bildet ein leicht polymerisierendes, öliges, nach Oenanthol riechendes Liquidum, welches bei 230 bis 240° siedet.

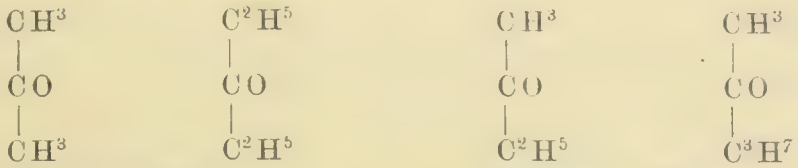
Als Oxyaldehyde oder Aldehydalkohole sind der Glycolsäurealdehyd: $CH^2\overset{OH}{\underset{CH:O}{}}$ (nur in wässeriger Lösung bisher bekannt; durch Einwirkung von kaltem Barytwasser auf Monobromaldehyd entstehend), und das Aldol: $C^4H^6\overset{OH}{\underset{CH:O}{}}$, aufzufassen (vgl. S. 348). Dickes, in Wasser leicht lösliches Öl.

Als Dioxyaldehyd ist der Glycerinaldehyd (s. S. 300) zu bezeichnen, als Trioxyaldehyd ist die Erythrose oder Tetrose (s. S. 307), als Tetraoxyaldehyde sind die Arabinose, Xylose, Ribose, Rhamnose, Fucose, Chinovose usw. (s. S. 307 u. f.), als Pentaoxyaldehyde der Traubenzucker, die Mannose usw. (s. dort) anzusprechen.

g) Ketone (Acetone).

Als Ketone oder Acetone bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche aus zwei einwertigen Alkoholradikalen

bestehen, die durch die zweiwertige Gruppe CO, die „Carbonylgruppe", zusammengehalten werden. Sind die beiden Alkoholradikale in den Ketonen die gleichen, so bezeichnet man letztere als einfache Ketone, sind dieselben voneinander verschieden, so nennt man sie gemischte Ketone, z. B.:

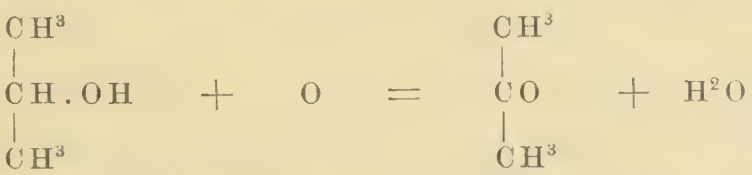


Einfache Ketone Gemischte Ketone.

Die Ketone stehen in naher Beziehung zu den Aldehyden, indem man sie auffassen kann als Aldehyde, in denen das Wasserstoffatom der Gruppe CH:O durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist; z. B.:

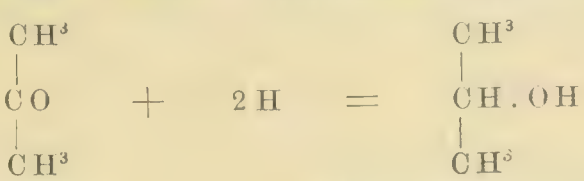
Acetaldehyd Dimethylketon.

Wie bereits S. 198 erörtert ist, sind die Ketone die ersten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, indem bei vorsichtiger Oxydation die für letztere Verbindungen charakteristische Gruppe CH.OH durch Verlust zweier Wasserstoffatome in CO übergeht, z. B.:



Sekundärer Propylalkohol Dimethylketon.

Behandelt man umgekehrt die Ketone wieder mit naszierendem Wasserstoff, z. B. die wässerige oder die verdünnte alkoholische Lösung derselben mit Natriumamalgam, so nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und gehen dadurch wieder in sekundäre Alkohole über, z. B.:



Dimethylketon Sekundärer Propylalkohol.

Als Nebenprodukte werden hierbei Pinakone (s. S. 293) gebildet. Über die Pinakoline s. dort.

Weiter lassen sich die Ketone besonders noch nach folgenden allgemeinen Darstellungsweisen gewinnen:

1. Durch trockene Destillation der Baryum- oder Calciumsalze der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ (der Fettsäuren). Aus dem Calciumsalze nur einer einbasischen Säure wird hierbei ein einfaches Keton, aus den Calciumsalzen zweier verschiedener Säuren (mit Ausschluß der Ameisensäure, vgl. Aldehyde S. 334) dagegen ein gemischtes Keton (Morley, Chancel, Williamson usw.) gebildet, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\Big\}Ca = CaCO^3 + CH^3—CO—CH^3$$

Essigsaures Calcium — Dimethylketon

$$\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\Big\}Ca + \begin{matrix}C^2H^5—CO.O\\C^2H^5—CO.O\end{matrix}\Big\}Ca = 2\,CaCO^3 + 2(CH^3—CO—C^2H^5)$$

Essigsaures Calcium — Propionsaures Calcium — Methyl-Äthylketon.

Den auf diese Weise gebildeten gemischten Ketonen sind jedoch immer größere oder kleinere Mengen der entsprechenden einfachen Ketone beigemengt.

Stearin-, Palmitin-, Laurin- und Capronsäure gehen auch beim Erhitzen mit einer berechneten Menge P^2O^5 auf 200 bis 250° direkt in Ketone über (Kipping), z. B.:

$$2\,C^{17}H^{35}—CO.OH = CO^2 + H^2O + (C^{17}H^{35})^2CO$$

Stearinsäure — Stearon.

2. Durch Einwirkung der Zinkverbindungen der einwertigen Alkoholradikale (s. S. 100) auf die Chloride einbasischer Säuren (Freund), z. B.:

$$Zn(CH^3)^2 + 2\,CH^3—COCl = ZnCl^2 + 2\,CH^3—CO—CH^3$$

Zinkmethyl — Acetylchlorid — Dimethylketon.

Das Einwirkungsprodukt muß jedoch sofort durch Wasser zerlegt werden, da anderenfalls tertiäre Alkohole entstehen (vgl. S. 203).

3. Einige Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe vermögen durch Aufnahme von Wasser in Ketone überzugehen (Kutscherow, Béhal). Zu diesem Zwecke werden ihre Verbindungen mit Quecksilberbromid mit Säuren erwärmt oder deren Lösungen in Schwefelsäure mit Wasser destilliert, z. B.:

$$CH^3—C\equiv CH + H^2O = CH^3—CO—CH^3$$

Allylen — Aceton.

Über Ketonbildung aus den Pinakonen s. S. 294, aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Ethane s. S. 334, mit Hilfe von Acetessigäther siehe dort.

Über das Vorkommen der Ketone in der Natur s. S. 370 u. f.

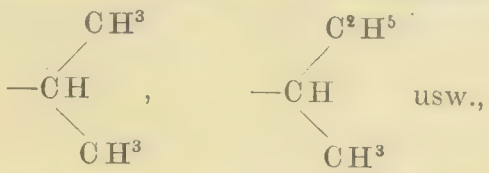
Eigenschaften. Die kohlenstoffärmeren Ketone (bis zu C^{13}) sind farblose, aromatisch und zugleich ätherisch riechende, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Die kohlenstoffreicheren Ketone sind fest und kristallisierbar. Die Ketone liefern, ähnlich wie die Aldehyde (s. S. 335), unter dem Einfluß von Agentien Additions- und Kondensationsprodukte. So vereinigen sich viele Ketone (besonders die, welche eine Methylgruppe: CH^3, enthalten), ebenso wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu kristallisierbaren Verbindungen. Ebenso addieren sie Cyanwasserstoff, unter Bildung der Nitrile der Oxysäuren (s. dort). Auf ammoniakalische Silberlösung wirken dieselben dagegen nicht ein, ebensowenig liefern sie bei der Behandlung mit Kalihydrat den Aldehydharzen ähnliche Stoffe. Die Ketone zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Durch Oxydationsmittel werden die Ketone im Vergleich zu den Aldehyden nur schwierig angegriffen. Energische Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumdichromat und Schwefelsäure, spalten die Ketone, und verwandeln sie dabei, zum Unterschied von den Aldehyden, s. S. 335, in mindestens zwei

Säuren von meist ungleichem Kohlenstoffgehalt, indem die Gruppe CO mit dem einen Alkoholradikal in Verbindung bleibt und mit diesem zusammen in die entsprechende einbasische Säure übergeht, während das andere Alkoholradikal für sich oxydiert wird.

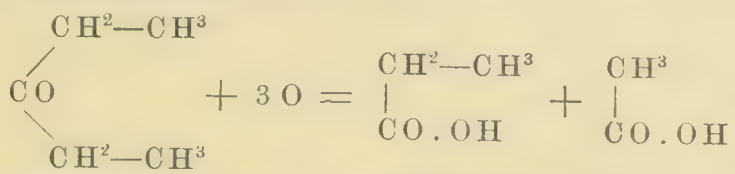
Ist das von dem Carbonyl: CO, abgespaltene Alkoholradikal ein primäres, z. B.:

$$CH^3—CH^2—,\ CH^3—CH^2—CH^2—\ \text{usw.},$$

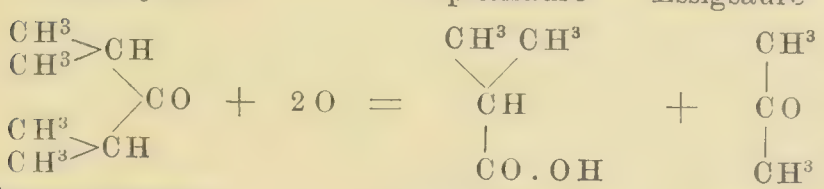
so geht es bei der Oxydation in eine einbasische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über, ist dasselbe dagegen ein sekundäres, z. B.:



so verwandelt sich dieses zunächst in ein Keton, welches dann bei weiterer Oxydation abermals gespalten wird, z. B.:



Diäthylketon — Propionsäure — Essigsäure



Diisopropylketon — Isobuttersäure — Dimethylketon.

Sind die beiden Alkoholradikale in einem Keton verschiedene, wie bei den gemischten Ketonen, so bleibt bei der Oxydation die Gruppe CO bei dem kohlenstoffärmeren Alkoholradikale. Methylhaltige Ketone liefern daher bei der Oxydation stets Essigsäure.

Rauchende Salpetersäure führt die Ketone bei sorgfältiger Abkühlung in Nitroethane über (s. dort). Ammoniak wirkt schwieriger auf die Ketone ein als auf die Aldehyde; hierbei treten unter Wasserabspaltung, 2 oder 3 Moleküle Keton mit 1 Molekül Ammoniak in Reaktion: Acetonbasen.

Mit Hydroxylamin verbinden sich die Ketone unter den gleichen Bedingungen wie die Aldehyde (s. S. 336) zu Ketoximen oder Acetoximen (V. Meyer), meist festen, leicht flüchtigen Stoffen, z. B.:

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH^3)^2CO} + \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH^2.OH} = \underset{\text{Acetoxim.}}{(CH^3)^2C{=}N.OH} + H^2O$$

Die Acetoxime oder Ketoxime werden durch Kochen mit Säuren wieder in ihre Komponenten gespalten. Natriumamalgam erzeugt primäre Monamine. Essigsäureanhydrid bildet durch Ersatz des H-Atoms der N.OH-Gruppe durch Acetyl: C^2H^3O, Acetylderivate (Unterschied von den Aldoximen s. S. 336).

Auch mit Phenylhydrazin verbinden sich die Ketone, ähnlich wie die Aldehyde, zu Phenylhydrazonen (E. Fischer). Mit Hydrazin

liefern sie (wenn auch wenig beständige) Hydrazone, ebenso mit Semicarbazid: Semicarbazone.

Das kohlenstoffärmste Keton ist das Dimethylketon oder Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, welches von allen Ketonen am besten untersucht ist.

Dimethylketon: $CH^3—CO—CH^3$.

Molekulargewicht: 58 (*58,05 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 62,02; H: 10,42; O: 27,56.)

Syn.: *Acetonum*, *Spiritus pyro-aceticus*, *Liquor pyro-aceticus*, *Alcohol aceti*, Aceton, Propanon, Essigalkohol, Mesitalkohol, Mesitgeist.

Geschichtliches. Das Auftreten von Aceton bei der Destillation des essigsauren Bleies scheint schon im 15. Jahrh. beobachtet zu sein. Bis gegen Ende des 18. Jahrh., wo das Aceton von neuem als *Spiritus pyro-aceticus* auftauchte, hat man demselben jedoch wenig Beachtung zu Teil werden lassen. Die Zusammensetzung des Acetons ermittelte zuerst Liebig i. J. 1832, nachdem er zuvor gelehrt hatte, dasselbe im reinen Zustande darzustellen.

Das Aceton kommt, nach v. Jaksch und anderen, in sehr geringer Menge (0,01 g im Tagesquantum) vor im normalen Harn, in etwas größerer Menge (bis 0,5 g im Tagesquantum) in dem Harn von Fieberkranken und besonders in dem der Diabetiker (vielleicht nur als Zersetzungsprodukt der Acetessigsäure). Nach Maignon enthalten auch die verschiedenen Organe und Flüssigkeiten des lebenden Hundes, Pferdes und Meerschweinchens Aceton, neben Äthylalkohol, als normalen Bestandteil. Auch das wässerige Destillat des chinesischen Tees (Gildemeister), der javanischen Cocablätter, sowie der Blätter der blühenden Patchoulipflanze: *Manihot Glaziovii* (van Romburgh), enthält geringe Mengen von Aceton. Aceton bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist daher im rohen Methylalkohol und im rohen Holzessig enthalten. Das gleiche ist der Fall im Braunkohlen- und Steinkohlenteer. Auch andere organische, kohlenstoffreiche Stoffe liefern bei der trockenen Destillation Aceton, namentlich wenn letztere unter Zusatz von Ätzkalk zur Ausführung gelangt, so z. B. Zucker, Gummi, Weinsäure, Zitronensäure usw.

In geringer Menge entsteht Aceton bei der intramolekularen Atmung der Pflanzen (Palladin, Kostytschew), bei der Einwirkung von *Bacillus macerans* auf Kohlehydrate (Schardinger) und von *B. violarius acetonicus* auf Pepton und Kohlehydrate (Bréaudet), sowie bei der Oxydation der Gelatine mit H^2O^2 (Neuberg). Dasselbe wird ferner gebildet bei der hydrolytischen Spaltung des Phaseolunatins (Dunstan, Henry), bei der Oxydation des sekundären Propylalkohols (s. S. 281), beim Lösen von Allylen: $CH^3.C{\equiv}CH$, in Schwefelsäure und darauf folgende Destillation mit Wasser, bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid (vgl. oben), und besonders bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze.

Außer aus dem rohen Holzgeiste wird Rohaceton durch trockene Destillation von holzessigsaurem Calcium mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Dieses Rohaceton: Acetonöl, enthält etwas Methyl-Äthylketon und Acetaldehyd, da dem holzessigsauren Calcium auch ameisensaures und propionsaures Calcium beigemengt ist.

Darstellung. Um Aceton im kleinen darzustellen, erhitzt man am besten trockenes, essigsaures Calcium in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase oder zweckmäßiger noch in einer flachen eisernen Retorte oder in einem eisernen Rohre zur schwachen Rotglut (s. S. 368).

Das auf diese Weise, bei sorgfältiger Abkühlung, erhaltene Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert, alsdann der fraktionierten Destillation unterworfen und werden hierbei die zwischen 56 und 58° übergehenden Anteile gesondert.

Um das Aceton vollkommen chemisch rein zu erhalten, ist es erforderlich, das in obiger Weise gereinigte Produkt durch Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium in die kristallinische Doppelverbindung mit letzterem überzuführen, diese abzupressen, mit Alkohol und Äther zu waschen, zu trocknen und alsdann durch Destillation mit konzentrierter Sodalösung wieder zu zerlegen. Das hierbei übergehende Aceton ist hierauf mit Chlorcalcium zu entwässern und schließlich von neuem zu rektifizieren.

Eigenschaften. Das Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, eigentümlich angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbare, brennbare Flüssigkeit von brennendem, an Pfefferminze erinnerndem Geschmack. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt das Aceton zu einer kristallinischen, bei — 93,9° schmelzenden Masse. Aus wässeriger Lösung kann das Aceton leicht durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie Chlorcalcium, Kaliumcarbonat usw., wieder abgeschieden werden. Das Aceton siedet bei 56,5° und hat ein spez. Gew. von 0,814 bei 0°, von 0,8008 bei 15°. Das Aceton löst, ähnlich wie der Alkohol, viele in Wasser unlösliche Stoffe auf, wie z. B. Harze, Farbstoffe, Fette, Campher usw.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aceton, ähnlich wie der Aldehyd, zu kristallinischen acetonschwefligsauren Salzen, z. B. $(CH^3)^2C<^{OH}_{O.SO^2Na}$. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Aceton Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Ameisensäure: $H—CO.OH$ (s. oben); ein Teil der Ameisensäure wird jedoch weiter zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydiert.

Wird das Aceton in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in Isopropylalkohol: $(CH^3)^2:CH.OH$ (s. S. 281) über. Neben letzterer Verbindung entsteht hierbei noch Pinakon (Hexylenglycol, vgl. S. 293):

$$C^6H^{12}(OH)^2 \text{ oder } \begin{matrix}(CH^3)^2:C.OH\\ |\\ (CH^3)^2:C.OH\end{matrix},$$

eine farblose, kristallinische, bei 38° schmelzende, bei 171 bis 172° siedende Masse, welche aus Wasser in großen, quadratischen, bei 42° schmelzenden Tafeln: $C^6H^{12}(OH)^2 + 6\,H^2O$, kristallisiert.

Starke Mineralsäuren, wie konzentrierte Schwefelsäure, Salzsäure, ferner Aluminiumchlorid, ätzende Alkalien, Ätzkalk, spalten bei gelindem Erwärmen aus zwei oder mehreren Molekülen Aceton Wasser ab und erzeugen so kohlenstoffreichere Verbindungen (Kondensationsprodukte). Die Hauptprodukte hierbei sind: Mesityloxyd: $C^6H^{10}O$ ($2\,C^3H^6O$ minus H^2O), eine farblose, pfefferminzartig riechende, bei 130° siedende Flüssigkeit; Phoron: $C^9H^{14}O$ ($3\,C^3H^6O$ minus $2\,H^2O$), prismatische Kristalle, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden, und Mesitylen: C^9H^{12} ($3\,C^3H^6O$ minus $3\,H^2O$), ein farbloses, bei 163° siedendes Öl. Das Mesityloxyd und das Phoron tragen noch Ketoncharakter, das Mesitylen ist Trimethylbenzol (s. dort).

Starke Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Aceton ein unter Bildung von CO^2, CO, N^2O, N, Essigsäure, Oxalsäure und gelber, leicht zersetzlicher Nitrosoverbindungen des Acetons. Das Isonitrosoaceton: $CH^3—CO—CH=N.OH$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigsäure (s. dort) gebildet, kristallisiert in glänzenden, bei 65° schmelzenden Blättchen. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es, unter Abspaltung von Hydroxylamin, in Brenztraubensäurealdehyd: $CH^3—CO—CH:O$, den einfachsten Repräsentanten der Gruppe der Ketonaldehyde, ein gelbes, flüchtiges Öl, über.

Läßt man mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton längere Zeit stehen, so bilden sich die sogenannten Acetonbasen: Diacetonamin: $C^6H^{11}O.NH^2$, und Triacetonamin: $C^9H^{18}O^2.NH$. Das Diacetonamin bildet eine farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Mesityloxyd und Ammoniak zerfällt; das Triacetonamin bildet quadratische, bei 58° schmelzende Tafeln. Hydroxylamin führt das Aceton in Acetoxim: $(CH^3)^2C=N.OH$, über (s. S. 369); farblose, leicht flüchtige, chloralartig riechende Kristalle, die bei 59° schmelzen und bei 135° sieden; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Mit Chloroform verbindet sich das Aceton bei Gegenwart von festem Ätzkali zu Aceton-Chloroform oder Trichlorpseudobutylalkohol: $(CH^3)^2:C<\begin{matrix}OH\\CCl^3\end{matrix}$; farblose, in Wasser fast unlösliche, bei 96 bis 97° schmelzende Kristalle (Wilgerodt). Beim Zusammenschmelzen mit Chloralhydrat entsteht Chloral-Acetonchloroform: $(CH^3)^2:C<\begin{matrix}O.CH(OH)—CCl^3\\CCl^3\end{matrix}$. Aus Benzol umkristallisiert, bildet letzteres asbestartige, bei 65° schmelzende Nadeln von campherartigem Geruch und Geschmack. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Aceton in Acetonchlorid oder Methylchloracetol: $CH^3—CCl^2—CH^3$, eine farblose, bei 69 bis 70° siedende Flüssigkeit. Chlor wirkt substituierend auf das Aceton ein; bei Gegenwart von Marmor entsteht hauptsächlich das bei 118 bis 120° siedende Monochloraceton: $CH^3—CO—CH^2Cl$. Durch Einwirkung von Kaliumacetat geht letzteres in den Essigsäureäther des Acetols: $CH^3—CO.OCH^2—CO—CH^3$, und dieser durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat in das Acetol: $CH^3—CO—CH^2.OH$, selbst über. Das Acetol (Oxyaceton, Methylketol) ist der einfachste Repräsentant der Ketonalkohole oder Ketole, Verbindungen, die gleichzeitig die Gruppen OH und CO enthalten. Farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit, bei 147° unter teilweiser Zersetzung siedend. Das Acetol findet sich in kleiner Menge im Weinessig (s. dort). Dasselbe ist

mit den Wasserdämpfen flüchtig und wirkt stark reduzierend auf ammoniakalische Silbernitratlösung, sowie Fehlingsche Kupferlösung ein. Sein Phenylhydrazon schmilzt bei 145°.

Wird Chloral bei Gegenwart von Eisessig mit Aceton auf 100° erhitzt, so entsteht Chloralaceton: $CCl^3—CH(OH)—CH^2—CO—CH^3$; farblose, bei 75° schmelzende Kristalle, löslich in Wasser und in Alkohol. Auch mit Acetaldehyd vereinigt sich das Aceton direkt bei Gegenwart von etwas verdünnter Kalilauge zu Aldehydaceton: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CO—CH^3$, einem farblosen, dickflüssigen, bei 176 bis 177° siedenden Liquidum.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in wässeriger, schwach alkalisch gemachter Acetonlösung in reichlicher Menge unter Bildung der stark giftigen Verbindung $2\,C^3H^6O, 3\,HgO$, die nach einiger Zeit in ein weißes oder gelblichweißes, fast unlösliches Polymerisationsprodukt übergeht.

Das Aceton findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dasselbe dient zur Darstellung von Chloroform, Jodoform und Sulfonal, sowie bisweilen auch als Lösungsmittel.

Zum Nachweis des Acetons im Harn unterwerfe man davon etwa 100 ccm unter sorgfältiger Kühlung der Destillation (das Kühlrohr tauche in wenig Wasser ein), fange 10 bis 20 ccm Destillat (*D*) auf und prüfe dasselbe in folgender Weise: a) eine Probe des Destillats werde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Jod-Jodkaliumlösung bis zur eben noch verschwindenden Gelbfärbung versetzt: Jodoformbildung, noch bei 0,08 mg Aceton — bei Gegenwart von Alkohol wende man Ammoniak an Stelle von Kalilauge an —; b) 10 ccm Destillat (*D*) (oder auch direkt 10 ccm Harn) versetze man mit einem Tropfen Salicylaldehyd, füge 1 g festes Kalihydrat zu und erwärme auf etwa 70°; bei Gegenwart von Aceton tritt in dem alsdann beiseite gestellten Gemisch eine purpurrote Färbung ein (bei direkter Anwendung von Harn benutze man eine Probe normalen Harns als Vergleichobjekt), Frommer, Emilewicz; c) auf Zusatz von sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und etwas Natronlauge tritt in dem Destillat (*D*) eine rotbraune Färbung ein, die nach der Neutralisation mit Essigsäure in Purpurrot übergeht (noch bei 1 mg Aceton) (Legal); d) 5 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20) werden mit alkoholischer Kalilösung stark alkalisch gemacht und alsdann mit einer Probe des auf Aceton zu prüfenden Destillats (*D*) geschüttelt — bei Gegenwart von Aceton ist die durch ein doppeltes Filter vollständig klar filtrierte Flüssigkeit quecksilberhaltig (Nachweis durch $SnCl^2$, nach dem Ansäuern, oder durch H^2S), Reynolds.

Über die quantitative Bestimmung des Acetons s. S. 209.

Prüfung. Die Reinheit des Acetons ergibt sich durch das richtige spez. Gew.: 0,8008 bei 15°, den richtigen Siedepunkt: 56 bis 57°, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion und die klare Löslichkeit in Wasser (empyreumatische Beimengungen verursachen eine Trübung), Alkohol und Äther. Schüttelt man das zu prüfende Aceton mit etwas Chlorcalcium oder mit frisch geglühter Pottasche, so zeige sich kein Feuchtwerden letzterer Salze: Wassergehalt.

Von den Homologen des Acetons finden das Methyläthylketon und das Diäthylketon zur Darstellung des Trionals und Tetronals (s. S. 321 u. 322) Verwendung. Diese kohlenstoffreicheren Ketone bilden, wie bereits erwähnt, bis zu einem Gehalt von 13 Atomen Kohlenstoff sämtlich farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Die Ketone, mit 13 und mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallinisch.

Das Methyläthylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, welches sich im Acetonöl (s. S. 371) findet, siedet bei 78,5°; das Methylpropylketon: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 101°; das Methylisopropylketon: $CH^3—CO—CH<^{CH^3}_{CH^3}$, bei 92,5°; das Diäthylketon (Propion): $C^2H^5—CO—C^2H^5$, bei 101°; das Methylnormalbutylketon: $CH^3—CO—C^4H^9$, bei 127°; das Dipropylketon (Butyron): $C^3H^7—CO—C^3H^7$, bei 144°; das Diisopropylketon: $(CH^3)^2CH—CO—CH(CH^3)^2$, bei 124°; das Methylnormalpentylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, im Nelkenöl vorkommend, bei 153°; das Methylisoamylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, bei 144°; das Methylnormalhexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$, bei 172°; das Diisobutylketon (Valeron): $C^4H^9—CO—C^4H^9$, bei 181 bis 182°; das Diamylketon (Capron): $C^5H^{11}—CO—C^5H^{11}$, bei 227°; das Dihexylketon (Önanthon): $C^6H^{13}—CO—C^6H^{13}$, bei 264°.

Methylnonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$, bildet, neben Methylheptylketon: $CH^3—CO—C^7H^{15}$, vom Siedep. 195° (H. Thoms, v. Soden), einen Bestandteil des ätherischen Öles der Gartenraute (*Ruta graveolens*). Die Menge, in welcher sich dieses Keton neben Terpenen hierin findet, ist eine sehr wechselnde. Aus diesem Öl kann das Keton abgeschieden werden, indem man ersteres mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt, und alsdann die hierbei entstehende kristallinische Doppelverbindung, nach dem Abpressen, mit Sodalösung zerlegt.

Künstlich läßt sich das Methylnonylketon darstellen durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus essigsaurem und caprinsaurem Calcium (Gorup-Besanez):

$$\left.\begin{matrix}C^9H^{19}—CO.O\\C^9H^{19}—CO.O\end{matrix}\right\}Ca + \left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\}Ca = 2\,(CH^3—CO—C^9H^{19}) + 2\,CaCO^3$$

Caprinsaures Calcium — Essigsaures Calcium — Methylnonylketon.

Das Methylnonylketon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, blau fluorescierendes, angenehm riechendes Öl, welches beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Es siedet bei 232° und besitzt ein spez. Gew. von 0,8295 bei 15°. Bei der Oxydation liefert das Methylnonylketon Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Nonylsäure (Pelargonsäure): $C^9H^{18}O^2$.

Als Diketone oder Doppelketone bezeichnet man ketonartige Verbindungen, welche die Carbonylgruppe: CO, zweimal enthalten, z. B.:

$CH^3—CO—CO—CH^3$ — Diacetyl

$CH^3—CO—CH^2—CO—CH^3$ — Acetyl-Aceton.

Je nach der Stellung, welche die beiden CO-Gruppen zueinander haben, unterscheidet man α-, β- und γ-Diketone. Die α- oder 1,2-Diketone enthalten zwei benachbarte CO-Gruppen, bei den β- oder 1,3-Diketonen sind sie durch ein, bei den γ- oder 1,4-Diketonen durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt. Die α- und γ-Diketone verbinden sich mit 2 Mol. Hydroxylamin, unter Austritt von 2 Mol. H^2O, zu Dioximen, die β-Diketone treten nur mit 1 Mol. Hydroxylamin, unter Austritt von 2 Mol. H^2O, in Reaktion. Die hierdurch gebildeten Oximanhydride werden Isooxazole genannt. Mit Phenylhydrazin liefern die β-Diketone Pyrazole (s. dort).

Die α-Diketone sind gelb gefärbte, stechend chinonartig riechende Flüssigkeiten; β- und γ-Diketone sind ungefärbt. Die β-Diketone bilden salzartige Verbindungen. Die Lösung ihrer Alkalisalze wird durch Kupferacetat gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der β-Diketone intensiv rot. Die γ-Diketone gehen leicht in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate (siehe dort) über.

Diacetyl: $CH^3—CO—CO—CH^3$, findet sich im finnländischen Kienöl (Aschan), sowie im wässerigen Destillat der Gewürznelken und des Kümmelsamens (Schimmel u. Co.). Es entsteht bei der Destillation von Isonitrosomethylaceton: $CH^3—CO—C(CH^3) = N.OH$, mit verdünnter Schwefelsäure; gelbe, stechend riechende, bei 87 bis 88° siedende Flüssigkeit. Acetyl-Aceton: $CH^3—CO—CH^2—CO—CH^3$, wird gebildet beim Zusammenbringen von $AlCl^3$ und Acetylchlorid, und Behandeln des festen Reaktionsproduktes mit Wasser; farblose, bei 136 bis 137° siedende Flüssigkeit. Acetonyl-Aceton: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO—CH^3$, entsteht beim Erhitzen von Pyrotartrylsäure mit Wasser auf 160°; farblose, bei 188° siedende Flüssigkeit.

Ringketone und zyklische Ketone nennt man ketonartige Verbindungen, in welchen die Carbonylgruppe: CO, sich innerhalb eines geschlossenen Kohlenstoffringes befindet, z. B. $\begin{matrix} CH^2—CH^2—CH^2 \\ | \qquad\qquad \rangle CO \\ CH^2—CH^2—CH^2 \end{matrix}$, Suberon.

Die Ringketone der aliphatischen Reihe, welche in ihren Eigenschaften den gewöhnlichen Ketonen sehr nahe stehen, werden bei der trockenen Destillation der Calciumsalze einiger zweibasischer Säuren gebildet (s. dort). Über die in den ätherischen Ölen enthaltenen Ringketone s. dort.

h) Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind im allgemeinen aufzufassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die einwertige, die organischen Säuren charakterisierende Gruppe CO.OH oder

$$\begin{matrix} —C=O \\ | \\ O—H \end{matrix}$$

„die Carboxylgruppe", ersetzt sind. Je nachdem in dem Moleküle einer organischen Säure ein, zwei, drei oder mehrere Carboxylgruppen: CO.OH, enthalten sind, bezeichnet man dieselbe als eine ein-, zwei-, drei oder mehrbasische Säure, oder als Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäure, z. B.:

$CH^3—CO.OH$	$C^2H^5—CO.OH$	$CH^2(CO.OH)^2$	$C^2H^4(CO.OH)^2$
Essigsäure	Propionsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure
Einbasische Säuren		Zweibasische Säuren	

$C^3H^5(CO.OH)^3$
Tricarballylsäure
Dreibasische Säure.

Die Wasserstoffatome der in den organischen Säuren enthaltenen Carboxylgruppen, nach deren Anzahl sich die Basizität[1]) derselben bemißt, lassen sich, ähnlich wie die „typischen" Wasserstoffatome der anorganischen Säuren (vgl. I. anorgan. Teil, S. 112), leicht durch Metall ersetzen und auf diese Weise Salze bilden, z. B.:

$CH^3—CO.OH$	$CH^3—CO.OK$	$C^2H^4(CO.OH)^2$	$C^2H^4(CO.OK)^2$
Essigsäure	Essigsaures Kalium	Bernsteinsäure	Bernsteinsaures Kalium.

[1]) Über den Begriff der Basizität der Säuren im allgemeinen vgl. I. anorgan. Teil, S. 112, über die relative Stärke der organischen Säuren s. S. 87.

1. Einbasische Säuren: $C^nH^{2n}O^2$ oder $C^nH^{2n+1}—CO.OH$.

[Reihe der Fettsäuren, Ameisensäurereihe, Essigsäurereihe, Alkylcarbonsäuren, Paraffincarbonsäuren, Säuren der aliphatischen Reihe[1]).]

Die Reihe der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ oder die Reihe der Fettsäuren oder der fetten Säuren (mit letzterem Namen belegt, weil die kohlenstoffreicheren Glieder derselben wichtige Bestandteile der Fette bilden) umfaßt Glieder von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Das Anfangsglied dieser Säurereihe, die Ameisensäure: H—CO.OH, ist die Wasserstoffverbindung des Carboxyls: CO.OH, die übrigen Glieder derselben sind aufzufassen als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (Ethane), in welchen je ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: CO.OH, ersetzt ist. Da in den einbasischen Säuren nur je eine Carboxylgruppe vorhanden ist, welche mit einem einwertigen Alkoholradikal (Alkyl) in Verbindung steht, so bezeichnet man dieselben auch als Monocarbonsäuren bzw. als Alkylcarbonsäuren.

Die Zahl der einbasischen Säuren (Carboxylderivate), welche sich von den Ethanen ableitet, ist naturgemäß ebenso groß, wie die Zahl der einatomigen Alkohole (Hydroxylderivate) und anderer Monosubstitutionsprodukte, die diese Kohlenwasserstoffe zu bilden vermögen. Vom Methan: CH^4, und vom Äthan: C^2H^6, leitet sich nur je ein einatomiger Alkohol und daher auch nur je eine einbasische Säure ab, vom Propan: C^3H^8, dagegen deren zwei, vom Butan: C^4H^{10}, deren vier usw.

Die Anzahl der theoretisch möglichen einbasischen Säuren von einem bestimmten Kohlenstoffgehalte ist dagegen nur ebenso groß, wie die der theoretisch möglichen primären, einatomigen Alkohole desselben Kohlenstoffgehaltes, da nur letztere ohne Änderung des Kohlenstoffgehaltes bei der Oxydation in einbasische Säuren übergehen. So existiert z. B. mit einem Gehalt von drei Atomen Kohlenstoff: C^3, nur eine einbasische Säure, weil es mit dem gleichen Kohlenstoffgehalt nur einen primären einatomigen Alkohol gibt; mit einem Gehalt von vier Atomen Kohlenstoff: C^4, nur zwei einbasische Säuren, da von den vier einatomigen Alkoholen dieses Kohlenstoffgehaltes nur zwei primärer Natur sind usw.

Vorkommen. Die einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$, die sogenannten Fettsäuren, finden sich in der Natur in großer Verbreitung, und zwar sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Tierreiche. Das Vorkommen dieser Säuren im freien Zustande und in Gestalt von Salzen ist jedoch nur ein beschränktes im Vergleich zu dem in Gestalt von zusammengesetzten Äthern (Wachsarten, Fetten usw.).

Fettsäuren finden sich auch in einigen Gärungsprodukten (z. B. Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure), sowie in den Produkten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen (z. B. des Holzes, der Harze).

---

[1]) Von *ἄλειφαρ*, Fett, abgeleitet.

Bildung und Darstellung. Von den allgemeinen Darstellungsmethoden, deren man sich zur Gewinnung der einbasischen Säuren bedient, sind die nachstehenden die wichtigsten und gebräuchlichsten:

1. Durch Oxydation der einatomigen, primären Alkohole, wobei zunächst ein Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte entsteht (vgl. S. 127).

2. Durch Erhitzen der Nitrile (Cyanverbindungen der Alkoholradikale, in denen der Kohlenstoff des Cyans: CN, direkt an ein Kohlenstoffatom des Alkoholradikals gebunden ist, s. dort) mit Kalilauge oder mit rauchender Salzsäure, oder mit einem Gemisch aus 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, wobei die Cyangruppe: CN, unter Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak, in die Carboxylgruppe: CO.OH, übergeht (Frankland, Kolbe), z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CN \end{array} + KOH + H^2O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + NH^3$$

Acetonitril — Essigsaures Kalium.

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf ein Gemisch der Natrium- und der Zinkverbindungen einwertiger Alkoholradikale. Ein solches Gemisch entsteht unter Abscheidung von Zink, wenn man Natrium auf die Zinkverbindungen der einwertigen Alkoholradikale (vgl. S. 100) einwirken läßt (Wanklyn), z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} Zn + 2\,Na = 2\,C^2H^5Na + Zn$$

Zinkäthyl — Natriumäthyl

$$C^2H^5Na + CO^2 = C^2H^5—CO.ONa$$

Natriumäthyl — Propionsaures Natrium.

An Stelle der Zinkalkyle lassen sich vorteilhaft die Magnesiumalkyljodide (s. S. 202) verwenden, indem man in deren ätherische Lösung trockenes Kohlensäureanhydrid einleitet und das hierdurch entstehende Produkt mit einer verdünnten Säure behandelt (Grignard), z. B.:

$$C^2H^5.MgJ + CO^2 = C^2H^5.CO^2.MgJ$$
$$C^2H^5.CO^2.MgJ + H^2O = C^2H^5—CO.OH + Mg.OH.J.$$

Einige kohlenstoffärmere Fettsäuren lassen sich auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die erhitzten, trockenen Natriumalkoholate darstellen (Geuther), z. B.:

$$C^2H^5.ONa + CO = C^2H^5—CO.ONa$$

Natriumäthylat — Propionsaures Natrium.

Durch die beiden letzten Bildungsweisen (2. und 3.) wird es ermöglicht, von kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffresten (Alkoholradikalen) zu Säuren zu gelangen, welche ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten: synthetischer Aufbau. Der gleiche Zweck wird mittels der Acetessigäthersynthesen (s. Acetessigäther) erreicht, sowie auch dadurch, daß man die Säuren in die entsprechenden Aldehyde verwandelt (s. S. 334), diese durch Reduktion in primäre Alkohole überführt und hieraus die Nitrile (aus Jodalkyl und KCN), welche dann ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten, darstellt. Letztere sind dann von neuem nach 2. in Säuren wieder zu verwandeln, z. B.:

$$CH^3—CO.OH \quad CH^3—CH:O \quad CH^3—CH^2.OH \quad CH^3—CH^2J$$
$$CH^3—CH^2.CN \quad CH^3—CH^2—CO.OH.$$

4. Durch Erhitzen der zweibasischen Säuren, welche die beiden Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, auf 150°, be-

sonders der Malonsäure und der daraus leicht darstellbaren Alkyl-Malonsäuren (s. Darstellung der zweibasischen Säuren):

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH^2{<}^{CO.OH}_{CO.OH}} = CO^2 + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3—CO.OH}$$

$$\underset{\text{Methyl-Malonsäure}}{CH(CH^3){<}^{CO.OH}_{CO.OH}} = CO^2 + \underset{\text{Propionsäure.}}{CH^3—CH^2—CO.OH}$$

5. Um von den kohlenstoffreicheren, zum Teil leicht zugänglichen Fettsäuren, zu kohlenstoffärmeren — durch Abbau — zu gelangen, bedient man sich a) der Säureamide oder b) der Methylketone derselben.

a) Die Amide der einbasischen, mehr als fünf Atome Kohlenstoff, und zwar in normaler Bindung (s. S. 45), enthaltenen Fettsäuren gehen durch Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung in Nitrile, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind, über. Letztere können dann, wie unter 2. erörtert ist, wieder in einbasische Säuren verwandelt werden (A. W. Hofmann):

$$\underset{\text{Nonylsäureamid}}{C^7H^{15}—CH^2—CO.NH^2} + 6\,Br + 8\,NaOH$$
$$= \underset{\text{Octylsäurenitril.}}{C^7H^{15}—CN} + Na^2CO^3 + 6\,NaBr + 6\,H^2O$$

b) Die Säuren werden durch Destillation ihrer mit einer äquivalenten Menge essigsauren Calciums vermischten Calciumsalze zunächst in gemischte, die CH^3-Gruppe enthaltende Ketone übergeführt (s. S. 368) und diese dann der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Hierbei entsteht Essigsäure und eine Säure, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthält, als die anfänglich angewendete. Die Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, liefert hierbei z. B. zunächst das Keton: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (vgl. S. 374), welches dann durch Chromsäure zu Essigsäure und Nonylsäure: $C^9H^{18}O^2$, oxydiert wird (Krafft).

Die Methoden 5a) und 5b) ermöglichen es, von den in der Natur häufig vorkommenden kohlenstoffreicheren Fettsäuren mit paarem Kohlenstoffgehalt zu den in der Natur gar nicht oder doch nur vereinzelt vorkommenden Fettsäuren mit unpaarem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

6. Ein wertvolles Material zur Darstellung zahlreicher Glieder der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ bilden die im Pflanzen- und Tierreiche natürlich vorkommenden zusammengesetzten Äther derselben. Werden letztere mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erwärmt, so werden dieselben derartig zerlegt, daß sich neben dem betreffenden Alkohol das Kaliumsalz der mit diesem verbundenen einbasischen Säure bildet (vgl. dort), z B.:

$$\underset{\substack{\text{Stearinsäure-}\\\text{Glycerinäther}}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3} + 3\,KOH = \underset{\substack{\text{Stearinsaures}\\\text{Kalium}}}{3\,C^{18}H^{35}KO^2} + \underset{\text{Glycerin.}}{C^3H^5(OH)^3}$$

Aus den auf diese Weise erhaltenen Kaliumsalzen kann alsdann die betreffende Säure leicht durch Erwärmen mit Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure im freien Zustande abgeschieden werden, z. B.:

$$\underset{\text{Stearinsaures Kalium}}{C^{18}H^{35}KO^2} + HCl = \underset{\text{Stearinsäure}}{C^{18}H^{36}O^2} + KCl$$

Da die natürlich vorkommenden zusammengesetzten Äther meist nicht einheitlicher Natur sind, sondern aus Gemengen von zusammengesetzten Äthern verschiedener Säuren bestehen, wie z. B. die Fette, so sind im letzteren Falle die daraus abgeschiedenen Säuren naturgemäß ebenfalls Gemenge verschiedener Glieder der Fettsäurereihe. Die Trennung der einzelnen

Säuren, welche in derartigen Gemengen enthalten sind, ist nicht selten mit großen Schwierigkeiten verknüpft.

Sind zwei kohlenstoffärmere, flüchtige Säuren voneinander zu scheiden, so kann dies direkt durch wiederholte fraktionierte Destillation der zuvor von Wasser befreiten Säuren oder durch partielle Sättigung derselben und darauf folgende Destillation geschehen (Liebig). Zu letzterem Zwecke neutralisiert man die eine Hälfte des Säuregemisches oder dessen wässerige Lösung mit Kaliumcarbonat, fügt alsdann die andere Hälfte hinzu und unterwirft schließlich die so erhaltene wässerige Flüssigkeit so lange der direkten Destillation, als noch sauer reagierendes Destillat übergeht. Das Destillat enthält alsdann im wesentlichen diejenige der beiden Säuren, welche bei niedrigerer Temperatur siedet und den geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt, während in dem Destillationsrückstande hauptsächlich das Kaliumsalz der höher siedenden, kohlenstoffreicheren Säure verbleibt. Durch Wiederholung dieser Operationen, sowohl mit dem so gewonnenen Destillat, als auch mit der aus dem Destillationsrückstande durch Zusatz einer Mineralsäure und darauf folgende Destillation wieder abgeschiedenen Säure kann schließlich eine vollständige Trennung derselben herbeigeführt werden. — Enthält das Säuregemisch jedoch Essigsäure, so bleibt dieselbe stets als essigsaures Kalium im Destillationsrückstande.

Die Scheidung der kohlenstoffarmen, flüchtigen Säuren durch partielle Sättigung ist jedoch keine scharfe; Buttersäure und Isovaleriansäure können sogar überhaupt nicht hierdurch getrennt werden.

Die Trennung kohlenstoffärmerer, flüchtiger Säuren kann auch in der Weise geschehen, daß man dieselben mit Ammoniak neutralisiert und diese, zuvor mit Wasser entsprechend verdünnte Lösung, alsdann einer fraktionierten Fällung mit Silbernitrat unterwirft. Bei vorsichtigem, unter starkem Umrühren erfolgenden Zusatz von Silbernitratlösung fällt hierbei zunächst stets das Silbersalz der kohlenstoffreichsten Säure aus, so daß aus dem Filtrat der ersten Fällung successive die kohlenstoffärmeren Säuren durch weiteren Zusatz von Silbernitrat, ihrem Kohlenstoffgehalt entsprechend, zur Abscheidung gelangen. Allerdings ist es hierbei häufig nicht zu vermeiden, daß mittlere Fraktionen resultieren, die aus einem Gemische der Silbersalze zweier in dem Kohlenstoffgehalte benachbarter Säuren bestehen.

Auch auf die verschiedene Löslichkeit der Alkali- und der Baryumsalze der kohlenstoffärmeren, flüchtigen Fettsäuren ist eine Trennung derselben basiert worden (S. Holzmann, Arch. d. Pharm. 1898, S. 409).

Sind kohlenstoffärmere, flüchtige Fettsäuren von kohlenstoffreicheren, nicht flüchtigen zu scheiden, so kann dies durch Destillation mit Wasserdämpfen geschehen. Hiermit gehen die flüchtigen Fettsäuren bis zu einem Gehalt von etwa 10 Atomen Kohlenstoff über, befinden sich also in dem Destillat, während die nicht flüchtigen, kohlenstoffreicheren Säuren im wesentlichen in dem Rückstande verbleiben.

Die Scheidung kohlenstoffreicherer Fettsäuren voneinander geschieht gewöhnlich, nach Entfernung der Ölsäure (s. dort), welche dieselben meist nach ihrer Abscheidung aus den zusammengesetzten Äthern zu begleiten pflegt, durch die Methode der fraktionierten oder partiellen Fällung (Heintz), oder einfacher direkt durch wiederholte fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume (bei 100 mm Druck, Krafft). Nach ersterem Verfahren löst man das Säuregemenge in Alkohol, fällt aus dieser Lösung nur einen sehr kleinen Teil (etwa $^1/_{10}$) durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Baryum- oder Magnesiumacetat als Baryum- oder Magnesiumsalz und trennt alsdann diesen Niederschlag (a) von der Lösung (b),

welche noch den größten Teil des Säuregemisches enthält. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag (a) besteht hauptsächlich aus dem Baryum-, bzw. Magnesiumsalz der kohlenstoffreichsten Fettsäure. Wiederholt man diese Fällung mehrfach mit der abfiltrierten Lösung (b), so entstehen Niederschläge, welche nach und nach immer ärmer an dem Baryum- bzw. Magnesiumsalze der kohlenstoffreichsten Fettsäure, dafür aber entsprechend reicher an den Salzen der Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt werden, bis schließlich in der alkoholischen Lösung nur noch die kohlenstoffärmste Säure vorhanden ist.

Behufs vollständiger Trennung der einzelnen Säuren voneinander durch partielle Fällung ist es jedoch notwendig, aus den einzelnen fraktioniert gefällten Niederschlägen die Säuren durch Salzsäure wieder abzuscheiden und mit der so ausgeschiedenen Säure dann diese partiellen Fällungen von neuem vorzunehmen.

Auch die Überführung der kohlenstoffreicheren Fettsäuren in ihre Lithiumsalze und deren Trennung durch Alkohol, ist zur Scheidung empfohlen worden (A. Partheil, Arch. d. Pharm. 1903, S. 561), jedoch besitzt auch diese Methode Mängel und bietet viele Schwierigkeiten.

Zur Trennung der gesättigten Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure usw.) von den ungesättigten (Ölsäure, Leinölsäure usw.) kann man sich der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze in Benzol bedienen. Zu diesem Zwecke fällt man die erwärmte wässerige Lösung der Alkalisalze dieses Säuregemisches mit Bleiacetatlösung oder sättigt letzteres direkt durch Erhitzen mit feinverteiltem Bleioxyd im Wasserbade und löst diese Bleipflaster nach dem Auswaschen bzw. Trocknen in siedendem Benzol (etwa der 50fachen Menge des angewendeten Säuregemisches). Hierauf läßt man langsam auf Zimmertemperatur und schließlich 1 bis 2 Stunden lang auf 8^0 erkalten. Hierdurch scheiden sich die Bleisalze der gesättigten Säuren kristallinisch aus, während die der ungesättigten in Lösung bleiben. Die Benzollösung ist alsdann möglichst zu trennen, das Ungelöste noch zweimal in Benzol heiß zu lösen und die Lösung je von neuem, wie angegeben, zu behandeln (Farnsteiner).

Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind bis zu einem Gehalt von 9 Atomen Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bei der Destillation ohne Zersetzung flüchtig. Die Fettsäuren mit einem Gehalte von 10 und mehr Kohlenstoffatomen sind dagegen feste kristallinische, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht unverändert flüchtige Stoffe. Während ferner die flüssigen Fettsäuren sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, ist dies bei den kohlenstoffreicheren, festen Säuren nur wenig oder gar nicht der Fall.

Die Löslichkeit der fetten Säuren in Wasser und in Alkohol nimmt im allgemeinen mit dem steigenden Kohlenstoffgehalt schnell ab, so daß die kohlenstoffreichsten Glieder nicht allein in Wasser unlöslich sind, sondern sich auch nur schwer in Alkohol lösen. Der Siedepunkt und der Schmelzpunkt der fetten Säuren steigt, das spez. Gew. derselben sinkt dagegen mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt. Die Säuren mit unpaarem Kohlenstoffgehalt besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren mit paarem Kohlenstoffgehalt.

Zu den Gliedern der Fettsäurereihe gehören:

		Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad
Ameisensäure . . .	CH^2O^2 oder H—CO.OH	+ 8,5	100
Essigsäure	$C^2H^4O^2$ „ CH^3—CO.OH . . .	+ 16,5	118
Propionsäure . . .	$C^3H^6O^2$ „ C^2H^5—CO.OH . . .	— 22	141
Buttersäuren . . .	$C^4H^8O^2$ „ C^3H^7—CO.OH		
a) normale Buttersäure		— 7,9	162,5
b) Iso-Buttersäure		— 79	154
Valeriansäuren . .	$C^5H^{10}O^2$ oder C^4H^9—CO.OH		
a) normale Valeriansäure		— 58,5	185
b) Iso-Valeriansäure		— 51	175
c) Methyläthylessigsäure		—	174
d) Trimethylessigsäure		+ 35	164
N. Capronsäure[1]) .	$C^6H^{12}O^2$ oder C^5H^{11}—CO.OH .	— 1,5	205
N. Önanthylsäure .	$C^7H^{14}O^2$ „ C^6H^{13}—CO.OH .	— 10	223
N. Caprylsäure . .	$C^8H^{16}O^2$ „ C^7H^{15}—CO.OH .	+ 16	236
N. Pelargonsäure .	$C^9H^{18}O^2$ „ C^8H^{17}—CO.OH .	+ 12,5	254
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$ „ C^9H^{19}—CO.OH .	31,4	269
Undecylsäure . . .	$C^{11}H^{22}O^2$ „ $C^{10}H^{21}$—CO.OH .	28,5	—
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$ „ $C^{11}H^{23}$—CO.OH .	43,5	—
Tridecylsäure . . .	$C^{13}H^{26}O^2$ „ $C^{12}H^{25}$—CO.OH .	40,5	—
Myristinsäure . . .	$C^{14}H^{28}O^2$ „ $C^{13}H^{27}$—CO.OH .	54	—
Pentadecylsäure . .	$C^{15}H^{30}O^2$ „ $C^{14}H^{29}$—CO.OH .	51	—
Palmitinsäure . . .	$C^{16}H^{32}O^2$ „ $C^{15}H^{31}$—CO.OH .	62,6	—
Margarinsäure . . .	$C^{17}H^{34}O^2$ „ $C^{16}H^{33}$—CO.OH .	60	—
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$ „ $C^{17}H^{35}$—CO.OH .	69,3	—
—	—	—	—	—
Arachinsäure . . .	$C^{20}H^{40}O^2$ „ $C^{19}H^{39}$—CO.OH .	77	—
—	—	—	—	—
Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$ „ $C^{21}H^{43}$—CO.OH .	83,5	—
—	—	—	—	—
Lignocerinsäure . .	$C^{24}H^{48}O^2$ „ $C^{23}H^{47}$—CO.OH .	80,5	—
—	—	—	—	—
Cerotinsäure	$C^{26}H^{52}O^2$ „ $C^{25}H^{51}$—CO.OH .	79	—
—	—	—	—	—
Melissinsäure . . .	$C^{30}H^{60}O^2$ „ $C^{29}H^{59}$—CO.OH .	91	—

Ameisensäure: CH^2O^2 oder H—CO.OH.

Molekulargewicht: 46 (*46,02 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 26,08; H: 4,39; O: 69,53.)

Syn.: *Acidum formicicum*, *Acidum formicarum*, Hydrocarbonsäure, Formoxylhydrat, Formylsäure, Methansäure.

Geschichtliches. Schon im 16. Jahrh. machte Otto Brunfels darauf aufmerksam, daß aus den Ameisenhaufen ein saurer, blaue Pflanzen-

[1]) N. = Normal.

farben rötender Dunst aufsteige. Die Säure selbst lehrte jedoch erst J. Wray (1670), nach anderen Samuel Fischer (1670) durch Destillation mit Wasserdämpfen daraus abscheiden. Die Verschiedenheit der Ameisensäure von der Essigsäure wies Marggraf i. J. 1749 durch eine Untersuchung der Säure selbst und ihrer Salze nach. Die Entdeckung der künstlichen Darstellung der Ameisensäure durch Oxydation von Weinsäure mittels Braunstein und Schwefelsäure ist das Verdienst von Döbereiner (1822), das ihrer näheren Untersuchung besonders das von Berzelius und Liebig.

Vorkommen. Die Ameisensäure findet sich im freien Zustande in den Ameisen (besonders in *Formica rufa*), in den Giftorganen und Brennstacheln mancher Insekten, nach Will besonders in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), sowie nach Gorup-Besanez, neben anderen reizend wirkenden Stoffen in den Brennhaaren der Nesseln (*Urtica urens* und *dioica*). Ameisensäure kommt ferner vor im Schweiß (Scherer), im Harn (Campbell), im Guano (Schottin), in vielen Pflanzen, z. B. in den Früchten von *Sapindus saponaria*, in den Tamarinden (Gorup-Besanez), in den Fichtennadeln (Aschoff), im Terpentin, im Terpentinöl, in den unreifen Wacholderbeeren und Weinbeeren, in *Gingko biloba*, im Johannisbrot, im Safte von *Sorghum saccharatum*, in den Wurzelspitzen, sowie in einigen Mineralwässern (z. B. von Brückenau, Pringhofen, Weilbach), in Torfmooren (z. B. von Marienbad), in alter Knochenkohle, im Bienenhonig (Vogel[1]), im Rum usw. Als Glycerid kommt dieselbe in dem Crotonöl und vielleicht noch einigen anderen fetten Ölen vor.

Bildung. Die Ameisensäure tritt häufig auf als das Oxydationsprodukt kohlenstoffreicherer Verbindungen, wie des Zuckers, der Stärke, des Gummi, der Eiweißstoffe, der Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, vieler Säuren der Milchsäurereihe usw. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Methylalkohols (vgl. S. 207), sowie bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform und Chloral (siehe dort), bei der Vergärung von Kohlehydraten durch Hefe (Thomas), durch die Enzyme des Muskelpreßsaftes (Stocklasa) und durch Bakterien (Harden). Geringe Mengen von Ameisensäure entstehen auch bei der Einwirkung der direkten elektrischen Entladung auf ein Gemisch von CO^2 und H oder von CO und H^2O (Losanitsch, Hemptinne, Loeb). Als Kaliumsalz läßt sich die Ameisensäure auch synthetisch darstellen durch längeres Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf 100° (Berthelot):

$$KOH + CO = H-CO.OK.$$

Auf der gleichen Reaktion beruht die Bildung von ameisensaurem Salz, beim Leiten von Kohlenoxyd in höchst konzentrierte Kalilauge bei 100°, sowie in besonders reichlicher Menge beim Leiten von Kohlenoxyd über Natronkalk bei 200 bis 210° (Geuther).

Überläßt man metallisches Kalium der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid, welches sich unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten Glocke befindet, so geht dasselbe in ein Gemisch von saurem kohlensaurem und ameisensaurem Kalium über (Kolbe, Schmitt):

$$2K + 2CO^2 + H^2O = H—CO.OK + KHCO^3.$$

[1]) Ob der Bienenhonig wirklich Ameisensäure enthält, ist nach den Untersuchungen von Farnsteiner zweifelhaft.

Ameisensäure entsteht ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine konzentrierte, wässerige Lösung von Ammoniumcarbonat (Maly); beim Kochen eines Gemenges von Zinkstaub, kohlensaurem Zink und Kalilauge (Maly); bei der Aufbewahrung der wässerigen Blausäure (s. dort), bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches CO^2 geleitet wird (Royer), sowie beim Erhitzen der Oxalsäure (s. unten), oder bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf ihre mit einem Uransalz versetzte wässerige Lösung.

Kohlensäure wird durch Wasserstoff im statu nascendi nur dann zu Ameisensäure reduziert, wenn hierbei die Möglichkeit zur intermediären Bildung von Alkalibicarbonat vorhanden ist, z. B. unter Anwendung von Natriumamalgam (Lieben).

Darstellung. Die älteste Darstellungsmethode der Ameisensäure ist die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, wodurch jedoch nur eine sehr verdünnte, durch andere Stoffe verunreinigte wässerige Lösung derselben erzielt wird. Bessere Ausbeute an Ameisensäure gibt die Destillation von Stärke (1 Tl.), mit Braunstein (4 Tle.), konzentrierter Schwefelsäure (4 Tle.) und Wasser (4 Tle.) — Verfahren von Liebig.

Am zweckmäßigsten geschieht die Darstellung der Ameisensäure nach der von Berthelot bzw. von Lorin angegebenen Methode aus Oxalsäure.

Wird die Oxalsäure für sich erhitzt, so entstehen nur geringe Mengen von Ameisensäure:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = CO^2 + H{-}CO.OH.$$

Die Ausbeute daran nähert sich jedoch der theoretischen, wenn man Oxalsäure mit möglichst entwässertem Glycerin erhitzt. Zu diesem Behufe erhitzt man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte ein Gemisch gleicher Teile kristallisierter Oxalsäure und möglichst wasserfreien käuflichen Glycerins so lange im Wasserbade, bis keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr stattfindet. Hierauf verdünnt man mit Wasser und destilliert im Sandbade oder auf dem Drahtnetze eine dem zugesetzten Wasserquantum entsprechende Menge Flüssigkeit ab.

Werden Glycerin und Oxalsäure in der angegebenen Weise erhitzt, so wird unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zunächst ein Glycerinäther der Ameisensäure, Glycerinmonoformiat, gebildet, welcher durch Einwirkung von Wasser alsdann in Glycerin und Ameisensäure zerfällt:

a) $$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + C^3H^5(OH)^3 = CO^2 + H^2O + C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.CHO\end{cases}$$

Oxalsäure Glycerin Glycerinmonoformiat

b) $$C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.CHO\end{cases} + H^2O = C^3H^5(OH)^3 + H{-}CO.OH$$

Glycerinmonoformiat Glycerin Ameisensäure.

Die Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin beginnt bereits bei etwa 70^0, und ist bei 90 bis 100^0 im vollen Gange.

Zur Darstellung der offizinellen Ameisensäure unterwerfe man nach Lorin ein Gemisch von 100 Tln. käuflicher kristallisierter Oxalsäure und 7 Tln. Glycerin in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. S. 399) im Sandbade der Destillation, und destilliere 60 bis 64 Tle. ab. Man tue in die Retorte zunächst das Glycerin und dann erst die Oxalsäure. Um eine Bildung von Acroleïn zu vermeiden, mäßige man gegen Ende der Destillation das Erhitzen (man ziehe die Retorte aus dem umgebenden Sand heraus) und destilliere nicht mehr als das angegebene

Quantum in einer tarierten Vorlage ab. Es resultiert hierbei eine Säure von 50 bis 54 Proz. CH^2O^2, welche durch Rektifikation (in dem gleichen Destillationsapparate) von der mechanisch (durch die CO^2-Entwickelung) mit übergerissenen Oxalsäure zu reinigen ist.

Bei dieser Bereitungsweise schmilzt die Oxalsäure zunächst in ihrem Kristallwasser, bei weiterem Erhitzen wird dann eine dem angewendeten Glycerin äquivalente Menge Glycerinmonoformiat nach a) gebildet, welches jedoch durch das Kristallwasser der Oxalsäure nach b) in Glycerin und Ameisensäure, die mit einem anderen Teile des Kristallwassers überdestilliert, wieder zerlegt wird. Das hierdurch regenerierte Glycerin erzeugt von neuem Glycerinmonoformiat, welches seinerseits dann abermals durch das Kristallwasser der Oxalsäure zerlegt wird. Eine geringe Menge Glycerin ist daher ausreichend, um eine relativ große Menge von Oxalsäure in Ameisensäure zu verwandeln. Ist die Destillation gegen Ende mit Vorsicht ausgeführt, so können dem im wesentlichen aus Glycerin bzw. Glycerinmonoformiat bestehenden Destillationsrückstand nochmals 100 Tle. Oxalsäure zugefügt und kann die Destillation dann von neuem begonnen werden.

Im Anfang geht nur verdünnte, gegen Ende der Destillation sehr konzentrierte Ameisensäure über.

Um die Ameisensäure im wasserfreien Zustande zu erhalten, kann man ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht eines ihrer Salze direkt mit konzentrierter Schwefelsäure destillieren, sondern man führt die nach obigen Darstellungsmethoden gewonnene wasserhaltige Säure durch Neutralisation mit Bleioxyd oder mit Bleiweiß in das Bleisalz über und zersetzt letzteres im vollkommen trockenen Zustande bei 120° durch Schwefelwasserstoffgas. Man nimmt diese Operation in einer tubulierten, mit Kühlvorrichtung verbundenen Retorte vor, die man im Öl- oder Glycerinbade auf eine 130° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Die hierbei überdestillierende wasserfreie Ameisensäure:

$$\underset{\text{Ameisensaures Blei}}{(H{-}CO.O)^2Pb} + H^2S = PbS + \underset{\text{Ameisensäure}}{2\,H{-}CO.OH}$$

wird durch Rektifikation über trockenes ameisensaures Blei von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit. Auch durch Erhitzen eines innigen Gemenges von wasserfreiem, ameisensaurem Natrium mit einer äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Ölbade (120°) läßt sich reine Ameisensäure darstellen.

Durch Destillation wasserhaltiger Ameisensäure läßt sich das bei 107° siedende Ameisensäurehydrat (s. unten) mit etwa 72 Proz. CH^2O^2 erhalten.

Zur technischen Darstellung der Ameisensäure leitet man Kohlenoxyd bei 200° und unter einem Druck von 2 Atmosphären, unter Umrühren über Ätznatron (s. oben). Auch durch Einleiten von Kohlenoxyd in wässerige Phenolnatriumlösung bei 170° und 13 bis 14 Atmosphären Druck, wobei das frei gemachte Phenol überdestilliert, wird Natriumformiat gewonnen. Das hierzu erforderliche Kohlenoxyd wird von Generatorgas (s. I. anorgan. Teil, S. 477), welches sorgfältig von Sauerstoff freizuhalten ist, geliefert.

Um aus dem Natriumformiat, welches technisch nach obigem Verfahren erhalten wird, die Ameisensäure selbst zu isolieren, vermischt man dasselbe in fein gepulvertem Zustande mit Natriumbisulfat und erhitzt das Gemisch in einer, mit einem Rührer versehenen Retorte. Hierbei destilliert Ameisensäure in einer Konzentration von 97 bis 98 Proz. über (Landshoff, Meyer).

Eigenschaften. Die reine Ameisensäure ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch und

stark saurem Geschmack. Unter 0° erstarrt sie zu einer kristallinischen Masse, welche erst bei + 8,5° wieder schmilzt. Die Ameisensäure siedet bei 100° und besitzt ein spez. Gew. von 1,2256 bei 15°, von 1,2203 bei 20°. Ihr Dampf ist brennbar. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Die Ameisensäure ist eine wesentlich stärkere Säure als die Essigsäure und deren Homologe, indem sie in wässeriger Lösung in größerem Umfange in die Ionen $H^{\cdot}$ und $H—CO.O'$ zerfällt.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich die Ameisensäure in allen Mengenverhältnissen. Bringt man je ein Molekül Wasser (28,1 Gewtle.) und Ameisensäure (71,9 Gewtle.) zusammen, so entsteht ohne Entwickelung von Wärme Ameisensäurehydrat: $H—CO.OH + H_2O$, als eine farblose, bei 107° siedende, bei — 15° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Letzteres Ameisensäurehydrat ist vielleicht als Formyltrihydrat: $CH(OH)^3$, zu betrachten. Konzentrierte Schwefelsäure zerlegt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser:

$$H—CO.OH = CO + H^2O.$$

Chlor, Ozon, ozonbildende Stoffe, Chromsäure, Kaliumpermanganat, fein verteiltes Rhodium, Ruthenium und Iridium, die Oxyde edler Metalle (Quecksilberoxyd, Silberoxyd), sowie gewisse Spaltpilze zersetzen die Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, z. B.:

$$H—CO.OH + 2Cl = CO^2 + 2HCl$$
$$H—CO.OH + HgO = CO^2 + H^2O + Hg.$$

Erhitzt man die Ameisensäure mit überschüssigem Ätzkali (oder am besten mit Baryumhydroxyd), so wird unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Salz erzeugt:

$$2H—CO.OH = 2H + \begin{vmatrix} CO.OH \\ CO.OH \end{vmatrix}.$$

Erkennung. Der Nachweis der Ameisensäure im freien oder gebundenen Zustande beruht auf der reduzierenden Wirkung, welche dieselbe auf Verbindungen edler Metalle ausübt. Die Ameisensäure verhält sich hierbei ähnlich wie ein Aldehyd: $HO.C\lessdot^{O}_{H}$. Erwärmt man die wässerige Lösung der Ameisensäure oder die eines ihrer Salze:

1. mit Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2,

$$H—CO.OH + 2HgCl^2 = CO^2 + Hg^2Cl^2 + 2HCl,$$

2. mit fein verteiltem, gelbem Quecksilberoxyd, so findet unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid Abscheidung von metallischem Quecksilber (Graufärbung) statt:

$$H—CO.OH + HgO = CO^2 + Hg + H^2O,$$

3. mit Silbernitratlösung, so findet Schwärzung, infolge einer Ausscheidung von metallischem Silber, statt:

$$H—CO.OH + 2AgNO^3 = 2Ag + 2HNO^3 + CO^2.$$

Gegen Eisenchlorid verhalten sich die Formiate ähnlich wie die Acetate (s. S. 395).

Die Bestimmung des Gehaltes an reiner Ameisensäure: H—CO.OH, in der wässerigen Lösung derselben kann in ähnlicher Weise zur Ausführung gelangen, wie die der Essigsäure im *Acetum concentratum* (s. dort und *Acid. formic. offic.*). 1 ccm Normal-Kalilauge (0,0561 g KOH) entspricht 0,046 g CH^2O^2.

Anwendung. Die Ameisensäure findet Verwendung zur Darstellung von Ameisenspiritus und von Ameisensäure-Äthyläther (Rumessenz, s. dort). Eine verdünnte alkoholische Lösung derselben ist als *Spiritus formicarum* und als *Tinctura formicarum* im arzneilichen Gebrauch. Die technische Ameisensäure wird an Stelle von Essigsäure in der Färberei und Druckerei, sowie auch beim Färben von Leder benutzt. Das technische Natriumformiat dient zur Darstellung von Oxalsäure. Die Eigenschaft der Ameisensäure, stark antiseptisch zu wirken, hat bis jetzt nur eine beschränkte praktische Anwendung gefunden.

Acidum formicicum Pharmac. germ. Ed. IV.

(Officinelle Ameisensäure.)

Zur Darstellung von Ameisenspiritus findet nach der *Pharmac. germ. Ed. IV.* eine aus Oxalsäure und Glycerin (s. oben) bereitete Ameisensäure von 25 Proz. H—CO.OH arzneiliche Anwendung. Dieselbe ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer reagierende Flüssigkeit von 1,060 bis 1,063 spez. Gew.

Prüfung. Die officinelle Ameisensäure sei eine klare, farblose, flüchtige, nicht brenzlich riechende Flüssigkeit. Mit Wasser 1 : 5 verdünnt, erleide sie weder durch Silbernitrat: Salzsäure —, noch durch Chlorbaryum: Schwefelsäure —, noch durch Chlorcalcium (nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak): Oxalsäure —, noch durch Schwefelwasserstoff (nach annähernder Sättigung durch Ammoniak): Metalle —, eine Trübung oder Fällung.

Essigsäure. 1 g der zu prüfenden Säure werde mit 1,5 g gefälltem Quecksilberoxyd (*Hydr. oxyd. via hum. p.*), welches in 5 ccm Wasser fein verteilt ist, unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten lang, bzw. bis zum vollständigen Aufhören der Gasentwickelung, erhitzt. Das Filtrat reagiere alsdann nicht sauer:

$$\underset{(46)}{H—CO.OH} + \underset{(216)}{HgO} = CO^2 + Hg + H^2O.$$

Ameisensäure wird hierbei durch das Quecksilberoxyd zersetzt, beigemengte Essigsäure in sauer reagierendes Mercuriacetat verwandelt.

Der Gehalt der Ameisensäure an H—CO.OH ergibt sich durch das spez. Gew. und durch Titration mit Normal-Kalilauge. Nach der Gleichung:

$$\underset{(46)}{H—CO.OH} + \underset{(56,1)}{KOH} = H—CO.OK + H^2O$$

entsprechen 0,0561 g KOH = 1 ccm Normal-Kalilauge 0,046 g H—CO.OH. Zur Bestimmung messe man 5 ccm der zu prüfenden Ameisensäure mittels einer Pipette ab, rechne diese Menge unter Berücksichtigung des spez. Gew. auf Gramme um (bei 1,062 spez. Gew. = 5,31 g), verdünne mit der vier- bis fünffachen Menge Wassers, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und

titriere bis zur bleibenden Blaßrosafärbung. Die zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge × 0,046 ergeben dann die Menge H—CO.OH, welche in dem angewendeten Quantum der zu prüfenden Säure enthalten ist (5,31 g Ameisensäure von 25 Proz. erfordern 28,8 bis 28,9 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung).

Die durch Kalilauge neutralisierte Ameisensäure zeige keinen brenzlichen oder stechenden Geruch: Acroleïn, Empyreuma usw.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Ameisensäure bei 20° (Wasser von 4° = 1) nach Richardson und Allaire.

Proz. CH^2O^2	Spez. Gew.	Proz. CH^2O^2	Spez. Gew.	Proz. CH^2O^2	Spez. Gew.	Proz. CH^2O^2	Spez. Gew.
1	1,0020	26	1,0634	51	1,1224	76	1,1786
2	1,0045	27	1,0657	52	1,1245	77	1,1802
3	1,0071	28	1,0682	53	1,1270	78	1,1819
4	1,0094	29	1,0706	54	1,1296	79	1,1838
5	1,0116	30	1,0730	55	1,1321	80	1,1861
6	1,0142	31	1,0754	56	1,1343	81	1,1877
7	1,0171	32	1,0778	57	1,1362	82	1,1897
8	1,0197	33	1,0801	58	1,1382	83	1,1915
9	1,0222	34	1,0824	59	1,1402	84	1,1930
10	1,0247	35	1,0848	60	1,1425	85	1,1954
11	1,0272	36	1,0872	61	1,1449	86	1,1977
12	1,0297	37	1,0896	62	1,1474	87	1,1995
13	1,0322	38	1,0920	63	1,1494	88	1,2013
14	1,0346	39	1,0941	64	1,1518	89	1,2029
15	1,0371	40	1,0964	65	1,1544	90	1,2045
16	1,0394	41	1,0991	66	1,1566	91	1,2060
17	1,0418	42	1,1016	67	1,1585	92	1,2079
18	1,0442	43	1,1039	68	1,1605	93	1,2100
19	1,0465	44	1,1063	69	1,1629	94	1,2118
20	1,0489	45	1,1086	70	1,1656	95	1,2141
21	1,0513	46	1,1109	71	1,1678	96	1,2159
22	1,0538	47	1,1131	72	1,1703	97	1,2171
23	1,0562	48	1,1158	73	1,1729	98	1,2184
24	1,0586	49	1,1186	74	1,1753	99	1,2203
25	1,0610	50	1,1208	75	1,1770	100	1,2213

Spiritus formicarum (Ameisenspiritus). Darstellung. a) Man mische 70 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz. mit 26 Tln. Wasser und 4 Tln. Ameisensäure von 25 Proz. Farblose, sauer reagierende Flüssigkeit von 0,894 bis 0,898 spez. Gew. (*Pharm. germ. Ed. IV.*).

b) 10 Tle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden zwei Tage lang mit einem Gemisch von 15 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. und 15 Tln. Wasser maceriert und alsdann hiervon aus einer Destillierblase 20 Tle. abdestilliert (*Pharm. germ. Ed. I.*).

Der auf letztere Weise bereitete Ameisenspiritus ist eine klare, farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit von saurer Reaktion, welche neben freier Ameisensäure (0,7 bis 1 Proz.) kleine Mengen ätherischen Öles und Ameisensäure-Athyläthers enthält.

Mischt man 20 Tle. dieses nach a) oder b) bereiteten Ameisenspiritus mit 1 Tl. Bleiessig, so findet eine reichliche, fast die ganze Flüssigkeit anfüllende Ausscheidung feiner Nadeln von ameisensaurem Blei: $(H—CO.O)^2Pb$, statt.

Tinctura formicarum (Ameisentinktur). Darstellung. 2 Tle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden durch mehrtägige Digestion mit 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. extrahiert.

Die Ameisentinktur ist eine braune, eigentümlich riechende, sauer reagierende Flüssigkeit. Dieselbe enthält freie Ameisensäure, normales Undecan: $C^{11}H^{24}$, vom Siedep. 192 bis 194°, ätherisches Ameisenöl, Fett, Farbstoffe usw.

Salze der Ameisensäure, Formiate.

Die Ameisensäure ist, wie S. 385 erwähnt, eine ziemlich starke einbasische Säure; ihre Salze — Formiate — sind sämtlich in Wasser löslich und meist gut kristallisierbar. In wässeriger Lösung erleiden sie in großem Umfange Ionisierung. Am schwersten löslich ist das Bleisalz (1 : 63) und das Quecksilberoxydulsalz (1 : 520). In Alkohol sind die meisten Formiate schwer oder unlöslich. Die neutralen ameisensauren Salze entsprechen der Formel $H—CO.O\overset{I}{M}$ (M = einwertiges Metall). Nach Bineau existiert indessen auch eine kleine Anzahl wenig beständiger saurer Salze der Ameisensäure, welche jedoch nur schwierig rein zu erhalten sind. Letztere entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $H—CO.O\overset{I}{M} + H—CO.OH$.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickeln die ameisensauren Salze Kohlenoxydgas; mit Kalihydrat geschmolzen, liefern sie unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Kalium (vgl. oben); beim Erwärmen reduzieren sie Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilbersalze, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde, Metallhydroxyde oder kohlensauren Salze in verdünnter, wässeriger Ameisensäure.

Kaliumformiat: $H—CO.OK$, ist nur schwierig im kristallisierten Zustand zu erhalten. Vierseitige, zerfließliche Säulen. Das saure Kaliumformiat: $H—CO.OK + H—CO.OH$, entsteht durch Auflösen des neutralen Kaliumsalzes in erwärmter, konzentrierter Ameisensäure. Nadelförmige Kristalle, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind.

Natriumformiat: $H—CO.ONa$, bildet zerfließliche, rhombische Tafeln oder Prismen; bei 0° kristallisiert es mit 3 Mol. H^2O, bei 17° mit 2 Mol. H^2O. Das saure Natriumformiat: $H—CO.ONa + H—CO.OH$, gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze.

Ammoniumformiat: $H—CO.ONH^4$, kristallisiert in zerfließlichen monoklinen Säulen. Bei 180° zerfällt es unter Wasserabspaltung in Formamid: $H—CO.NH^2$, bzw. in Blausäure:

$$H—CO.ONH^4 = HCN + 2H^2O.$$

Calciumformiat: $(H—CO.O)^2Ca$, kristallisiert beim langsamen Verdunsten in rhombischen Säulen, die sich in 8 bis 10 Tln. Wasser lösen.

Baryumformiat: $(H—CO.O)^2Ba$, kristallisiert in luftbeständigen, stark glänzenden, rhombischen Säulen; Strontiumformiat: $(H—CO.O)^2Sr$

$+ 2\,H^2O$, in farblosen, rhombischen Kristallen, die bei 100° ihr Kristallwasser verlieren.

Bleiformiat: $(H—CO.O)^2Pb$, kristallisiert in langen, glänzenden, rhombischen, in Wasser ziemlich schwer löslichen (1 : 63) Nadeln. Wegen dieser geringen Löslichkeit wird das Bleiformiat gefällt, wenn man eine gesättigte Lösung von Bleiacetat mit Ameisensäure oder mit einem ameisensauren Salze versetzt. Da Bleiformiat in Alkohol unlöslich, Bleiacetat dagegen darin löslich ist, so kann diese Verbindungsform zur annähernden Trennung von Ameisensäure und Essigsäure dienen. Eine vollständige Trennung ist hierdurch jedoch nicht möglich, da hierbei leicht das in Alkohol schwer lösliche Doppelsalz: $(C^2H^3O^2)^2Pb + \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ CHO^2 \end{matrix}\right\} Pb + 2\,H^2O$, entsteht.

Magnesiumformiat: $(H—CO.O)^2Mg + 2\,H^2O$, bildet feine, durchscheinende, in Wasser 1 : 13 lösliche Nadeln; Zinkformiat: $(H—CO.O)^2Zn + 2\,H^2O$, farblose, luftbeständige, monokline Kristalle, die sich 1 : 24 in Wasser von 19° lösen, in absolutem Alkohol dagegen unlöslich sind: Trennung von der Essigsäure; Cadmiumformiat: $(H—CO.O)^2Cd + 2\,H^2O$, ist isomorph mit dem Zinksalz und mit dem in rötlichen Tafeln kristallisierenden Manganformiat: $(H—CO.O)^2Mn + 2\,H^2O$.

Eisenoxydformiat: $(H—CO.O)^3Fe$, entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Ameisensäure und Verdunsten der Lösung unter 70°. Gelbrotes, lockeres Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist.

Aluminiumformiat: $(H—CO.O)^3Al$ (?), bleibt als eine gummiartige Masse zurück, wenn man die durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumformiat und Aluminiumsulfat erhaltene Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet.

Als *Aluminium boro-formicum* wird ein Antisepticum bezeichnet, welches durch Lösen von 3 Tln. Borsäure in 100 Tln. Aluminiumformiatlösung, bzw. durch Eindampfen letzterer Lösung bei mäßiger Wärme dargestellt werden kann. Die hierzu erforderliche Aluminiumformiatlösung läßt sich entsprechend dem *Liquor Aluminii acetici Pharm. germ. Ed. IV* bereiten (s. dort), indem man an Stelle von 360 Tln. Essigsäure von 30 Proz., 328,4 Tle. Ameisensäure von 25 Proz. anwendet. Spez. Gew. 1,08.

Kupferformiat: $(H—CO.O)^2Cu + 4\,H^2O$, kristallisiert in großen, blauen, durchsichtigen, tafel- oder säulenförmigen Kristallen, die in 7 bis 8 Tln. Wasser löslich sind.

Quecksilberformiate. Schüttelt man wässerige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres in großer Menge auf zu einer klaren Flüssigkeit, welche Quecksilberoxydformiat: $(H—CO.O)^2Hg$ (Mercuriformiat), enthält. Erwärmt man diese Lösung gelinde, oder läßt man sie längere Zeit kalt stehen, so erstarrt sie zu einem Brei weißer Kristallblättchen von Quecksilberoxydulformiat: $(H—CO.O)^2Hg^2$ (Mercuroformiat), während Kohlensäureanhydrid entweicht. Letzteres Salz erleidet jedoch allmählich eine weitere Zersetzung in Quecksilber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

Silberformiat: $H—CO.OAg$, scheidet sich in weißen Kristallen aus, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung eines ameisensauren Alkalis mit Silbernitratlösung versetzt. Beim Erwärmen zerfällt das Salz in Silber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure (Unterschied vom Silberacetat).

Essigsäure: $C^2H^4O^2$ oder $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$

Molekulargewicht: 60 (*60,03 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 39,98; H: 6,71; O: 53,31.)

(Methylcarbonsäure, Äthansäure.)

Geschichtliches. Die mit dem Namen „Essig" bezeichnete verdünnte Essigsäure war bereits im Altertume bekannt und findet daher als solche im alten Testamente wiederholt Erwähnung. Die Reinigung des Essigs durch Destillation lehrte Geber (8. Jahrh.). Die Darstellung konzentrierteren Essigs durch trockene Destillation essigsaurer Salze, besonders des essigsauren Bleies, wurde erst im 15. Jahrh. durch Basilius Valentinus und durch andere Alchemisten bekannt.

Der Holzessig wird schon von Glauber (1648) erwähnt, ist jedoch erst am Ende des 18. Jahrh. näher untersucht. Die Kristallisierbarkeit der Essigsäure beobachtete Graf Laurageais (1759), indessen machten erst Westendorf (1772) und besonders Lowitz (1789 bis 1793) eingehendere Angaben über die Bereitung der kristallisierten Essigsäure, des sogenannten Eisessigs.

Vorkommen. Die Essigsäure kommt in kleiner Menge, teils frei, teils gebunden an Kalium und Calcium, in dem Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume vor; das über zahlreiche Pflanzen destillierte Wasser enthält daher Essigsäure, begleitet von Ameisensäure und anderen Säuren. Auch im tierischen Organismus findet sich dieselbe, wie z. B. im Schweiß, in den Drüsensäften, in der Muskelflüssigkeit, im Harn, in der Galle, in den Fäces usw. (Scherer, Schottin, Brieger, Thudichum u. a.). Als Glycerid kommt die Essigsäure vor im Crotonöl (Geuther), in dem Öle von *Evonymus europaeus* (Schweitzer) und in anderen fetten Ölen; als Octyläther in den ätherischen Ölen von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium* (Zincke, Franchimont), als Bornyläther im Fichtennadelöl und anderen ätherischen Ölen (s. dort).

Bildung. Essigsäure wird in größerer oder kleinerer Menge erzeugt bei einer beträchtlichen Anzahl von Zersetzungen organischer Verbindungen. Sie entsteht z. B. bei der Oxydation zahlreicher organischer Stoffe, ebenso wenn letztere in Gärung oder in Fäulnis übergehen oder mit Ätzkali geschmolzen oder der trockenen Destillation unterworfen werden. Essigsäure findet sich daher in kleiner Menge in der sauren Milch, im Käse, in den ranzigen Fetten usw.

Essigsäure wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriummethyl (vgl. S. 377):

$$CH^3Na + CO^2 = CH^3—CO.ONa,$$

ebenso bei der Zersetzung von Acetonitril (Cyanmethyl) durch Kaliumhydroxyd oder durch Salzsäure (vgl. S. 377):

$$CH^3—CN + H^2O + KOH = CH^3—CO.OK + NH^3$$
$$CH^3—CN + 2\,H^2O + HCl = CH^3—CO.OH + NH^4Cl.$$

Auch aus Acetylen läßt sich durch Einwirkung von Luft und Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure erhalten (Berthelot):

$$CH{\equiv}CH + KOH + O = CH^3{-}CO.OK.$$

Das gleiche ist der Fall bei der Oxydation des Acetylens in wässeriger Lösung.

Reichliche Mengen von Essigsäure liefert ferner der Äthylalkohol unter dem Einflusse oxydierender Agenzien (vgl. unten).

Um Essigsäure darzustellen, bedient man sich mehrerer Methoden, deren Art verschieden ist, je nach dem Grade der Reinheit und der Konzentration, welche das zu erzielende Produkt besitzen soll. Reine Essigsäure wird stets aus wasserfreien essigsauren Salzen gewonnen; verdünnte, mit verschiedenen anderen Produkten gemengte, durch Oxydation von Äthylalkohol oder durch trockene Destillation vegetabilischer Stoffe, besonders des Holzes.

Reine Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum, Acidum aceticum concentratum, Acetum glaciale*, Eisessig, Essigsäurehydrat.

Die Bereitung reiner Essigsäure geschah früher durch trockene Destillation von essigsaurem Kupfer oder durch Destillation von essigsaurem Blei mit Schwefelsäure oder mit saurem Kaliumsulfat. Gegenwärtig unterwirft man zu diesem Zwecke gewöhnlich, besonders im Kleinbetrieb, ein Gemisch aus entwässertem, essigsaurem Natrium und konzentrierter Schwefelsäure der Destillation.

Darstellung. Die Darstellung der reinen Essigsäure aus essigsaurem Natrium ist nur dann lohnend, wenn dieselbe in etwas größerem Maßstabe zur Ausführung gelangt. Um das essigsaure Natrium: $CH^3{-}CO.ONa + 3H^2O$, behufs Verwendung zur Darstellung von reiner Essigsäure, von seinem Kristallwasser vollständig zu befreien, erhitzt man dasselbe bei mäßigem Feuer, unter stetem Umrühren, in einem eisernen Kessel oder Grapen. Das essigsaure Natrium schmilzt hierbei zunächst in seinem Kristallwasser (75°) und verwandelt sich dann allmählich in ein weißes, lockeres, wasserfreies Pulver (120°), welches schließlich gegen 300° von neuem schmilzt. Das Erhitzen des essigsauren Natriums ist bis zu letzterem Punkte fortzusetzen, da ohne vorheriges vollständiges Schmelzen leicht etwas Wasser davon zurückgehalten wird. Allzu starke Erhitzung ist jedoch zu vermeiden, da hierdurch eine teilweise Zersetzung des entwässerten Salzes bewirkt wird. 60 Tle. derartig entwässerten, nach dem Erstarren fein zerriebenen, essigsauren Natriums: $CH^3{-}CO.ONa$ (entsprechend etwa 100 Tln. kristallisierten essigsauren Natriums: $CH^3{-}CO.ONa + 3H^2O$), werden alsdann zur Darstellung von Essigsäure noch warm in eine trockene, tubulierte Retorte gebracht und letztere derartig in eine Sandkapelle gestellt, daß unter dem Boden sich eine 1 bis 2 cm hohe Sandschicht befindet und der größte Teil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 35). Nachdem die Retorte mit einer gekühlten Vorlage versehen ist, welche sich an den Retortenhals möglichst anschließt und in die letzterer bis zur Wölbung hineinreicht (Fig. 36), gieße man durch den Tubus der Retorte auf das erkaltete essigsaure Natrium allmählich 75 Tle. arsenfreier Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,842, bereitet

durch Mischen von 20 Tln. rauchender Schwefelsäure mit 55 Tln. englischer Schwefelsäure. Ein Lutieren der Vorlage ist nicht erforderlich; die Abkühlung derselben ist durch kaltes Wasser, welches auf ein die Vorlage bedeckendes Tuch fließt, zu bewirken.

Hat die Schwefelsäure das essigsaure Salz gleichmäßig durchzogen und ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so bewirke man die Destillation durch mäßiges, direktes Feuer. Da die ersten Anteile des Destillates stets noch kleine Mengen von Wasser und auch von Salzsäure enthalten, wenn das angewendete essigsaure Natrium oder die Schwefelsäure chlorhaltig war, so ist die anfänglich übergehende Essigsäure so lange gesondert aufzufangen und zu verwerfen, als sie sich nicht frei von diesen Verunreinigungen erweist. Um letzteres zu konstatieren, prüfe man das anfängliche Destillat von Zeit zu Zeit auf sein Lösungsvermögen von möglichst frischem Citronenöl, ebenso auf die Abwesenheit von Chlor (s. unter Prüfung der Essigsäure).

Erweist sich das anfängliche Destillat frei von Wasser und Chlorwasserstoff, so wechsele man die Vorlage, und setze alsdann die Destillation bei

Fig. 35.

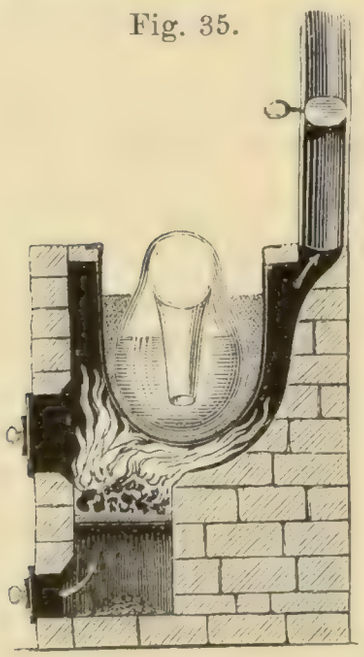
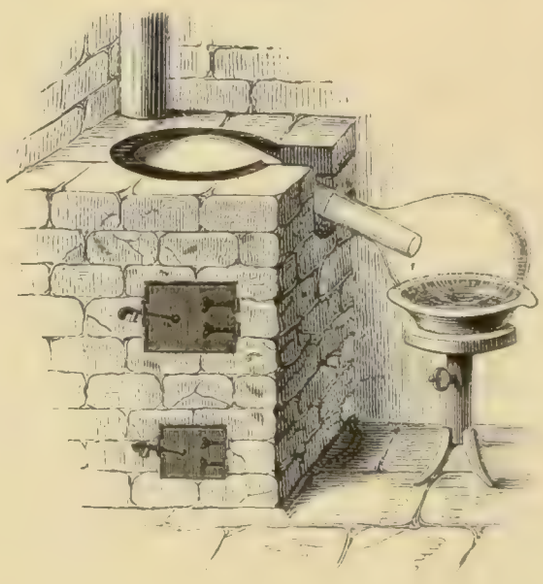


Fig. 36.



mäßigem Feuer so lange fort, bis die Hauptmenge der der Theorie nach zu erwartenden Essigsäure übergegangen ist. Da die letzten, meist erst bei verstärktem Feuer übergehenden Anteile der Essigsäure, infolge sekundärer Prozesse (s. unten), häufig durch schweflige Säure, unter Umständen auch durch Schwefel, empyreumatische Stoffe usw. verunreinigt sind, so fange man diese gesondert auf, und wechsele daher gegen Ende der Operation von neuem die Vorlage. Diese letzten Anteile des Destillates können so lange zu dem Hauptdestillate gegossen werden, als sie sich bei der Prüfung frei von schwefliger Säure erweisen (s. unten). Der Hauptvorgang bei obiger Destillation ist folgender:

$$\underset{\text{Essigsaures Natrium}}{C^2H^3NaO^2} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = NaHSO^4 + \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2}$$
$$(82) \qquad\qquad (60).$$

Die gegen Ende der Destillation, namentlich bei verstärktem Feuer, stattfindende Bildung von schwefliger Säure, und unter Umständen auch von Schwefelwasserstoff, Schwefel usw., beruht auf einer Abscheidung kleiner Mengen von Kohle aus dem angewendeten entwässerten essigsauren Natrium, welche ihrerseits dann reduzierend auf das gebildete saure Natriumsulfat und die Schwefelsäure einwirkt:

$$2\,H^2SO^4 + C = CO^2 + \mathbf{2\,SO^2} + 2\,H^2O$$
$$NaHSO^4 + 2\,C = NaSH + 2\,CO^2$$
$$NaSH + C^2H^4O^2 = C^2H^3NaO^2 + H^2S$$
$$SO^2 + 2\,H^2S = 3\,S + 2\,H^2O.$$

Um die letzten Anteile des Essigsäuredestillates von schwefliger Säure zu befreien, versetze man 100 Tle. davon mit einem Teile zerriebenen Kaliumdichromats und einem Teile entwässerten essigsauren Natriums, und unterwerfe das Gemisch, nach mehrstündiger Digestion, einer nochmaligen Destillation:

$$2\,K^2Cr^2O^7 + 3\,SO^2 = 2\,K^2CrO^4 + Cr^2(SO^4)^3.$$

Da nach obiger Gleichung 82 Tle. wasserfreien essigsauren Natriums 60 Tle. Essigsäure liefern, so müßten der Theorie nach die angewendeten 60 Tle. (entsprechend 100 Tln. kristallisierten essigsauren Natriums) 43,9 Tle. Essigsäure ergeben:

$$82 : 60 = 60 : x; \quad x = 43{,}9.$$

In praxi übersteigt die Ausbeute an Essigsäure jedoch 40 bis 41 Tle. nicht.

Die von Melsens empfohlene Darstellung reiner Essigsäure durch Erhitzen von zweifach essigsaurem Kalium: $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$, welches hierbei in essigsaures Kalium und Essigsäure zerfällt, hat wegen der Schwierigkeiten, mit denen sich die geeignetste Destillationstemperatur einhalten läßt, keine praktische Bedeutung erlangt. Dagegen läßt sich im kleinen reine Essigsäure dadurch gewinnen, daß man möglichst konzentrierte Essigsäure bei einer Temperatur unter 0° in einer Flasche auskristallisieren läßt, die Flasche dann umdreht und die Kristallmasse bei 0 bis + 4° während mehrerer Stunden möglichst vollständig abtropfen läßt. Die zurückbleibende Kristallmasse besitzt dann eine sehr hohe Konzentration. Mit der abgetropften flüssigen Säure läßt sich dieses Konzentrationsverfahren meist mit Erfolg wiederholen.

Technisch wird die Hauptmenge des Eisessigs durch wiederholte Rektifikation der 70 bis 75 Proz. enthaltenden Holzessigsäure (s. S. 400) in Kolonnenapparaten aus kupfernen Blasen gewonnen. Die letzte Rektifikation erfolgt unter Zusatz von etwas Kaliumpermanganat und Anwendung von Steingut- oder von silbernen Kühlschlangen zur Kondensation der Dämpfe.

Eigenschaften. Die vollkommen wasserfreie Essigsäure ist unter 16° eine weiße, aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Kristallmasse (daher die Bezeichnung „Eisessig"), welche bei + 16,7° zu einer farblosen, leicht beweglichen, stechend sauer riechenden und schmeckenden, auf der Haut Blasen ziehenden Flüssigkeit schmilzt. Mit steigendem Wassergehalt sinkt der Erstarrungspunkt der Essigsäure bis zu einem, bei einem Gehalt von 40 Proz. Wasser erreichten Minimum von — 27°; bei weiterer Verdünnung einer derartigen Essigsäure: $C^2H^4O^2 + 2\,H^2O$, steigt dann der Erstarrungspunkt wieder. Die Essigsäure siedet bei 118° und liefert dabei Dämpfe, welche sich leicht entzünden lassen und dann mit blaßblauer Flamme brennen. Die Dampfdichte der Essigsäure beträgt bei 250° 2,09, bei 125° dagegen anormal 3,20. Das spez. Gew. der Essigsäure ist 1,0553 bei 15° (Oudemans).

Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und mit Äther in jedem Mengenverhältnisse. Auch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, ätherische Öle, Campher und Harze werden von der

Essigsäure, besonders in der Wärme, reichlich gelöst. Schwefel und Phosphor lösen sich, selbst in heißer Essigsäure, nur in geringer Menge. Bei der Aufbewahrung an der Luft zieht die reine Essigsäure begierig Wasser an. Mischt man dieselbe mit wenig Wasser, so findet unter Entwickelung von Wärme eine Verminderung des Volums und eine Erhöhung des spez. Gew. statt. Letztere Erscheinungen treten am meisten hervor, wenn man je 1 Mol. Essigsäure (77 Gew.-Tle.) und Wasser (23 Gew.-Tle.) miteinander mischt. Das auf diese Weise entstehende Essigsäurehydrat (Acetyltrihydrat): $C^2H^4O^2 + H^2O$ oder $CH^3—C(OH)^3$, besitzt ein spez. Gew. von 1,0748 bei 15°. Dasselbe ist eine farblose, erst bei — 12° kristallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche bei 123°, unter teilweiser Zerlegung in Essigsäure und Wasser, siedet. Fügt man dem Essigsäurehydrate: $C^2H^4O^2 + H^2O$, Wasser zu, so nimmt das spez. Gew. der Mischung wieder ab, so daß eine Säure, welche etwa 43 Proz. reiner Essigsäure und 57 Proz. Wasser enthält, das gleiche spez. Gew. besitzt wie die reine, vollkommen wasserfreie Essigsäure (vgl. nachstehende Tabelle, S. 397). Das spez. Gew. der Essigsäure bietet somit bei Säuren über 43 Proz. keinen sicheren Anhalt für den Gehalt an reiner Essigsäure.

Die elektrolytische Dissoziation der Essigsäure in die Ionen $H^{\cdot}$ und $CH^3—CO.O'$ ist geringer als die der Ameisensäure (s. S. 385), dieselbe wird noch stark vermindert durch den Zusatz eines Alkaliacetats, da letztere in wässeriger Lösung sich in sehr stark ionisiertem Zustande befinden. Die hierdurch verursachte erhöhte Konzentration der Anionen $CH^3—COO'$ — freie Essigsäure und Acetate liefern dieselben Anionen — bewirkt einen starken Rückgang der die Stärke der Säuren bedingenden Wasserstoffionen $H^{\cdot}$.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Essigsäure ein, beim Erhitzen findet unter Bräunung und Entwickelung von SO^2 und CO^2 eine tiefer greifende Zersetzung statt. Schwefelsäureanhydrid löst sich in der Essigsäure ohne Gasentwickelung auf; bei gelindem Erwärmen findet direkte Vereinigung zu Sulfoessigsäure: $\begin{matrix} CH^2.SO^3H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, statt, einer zweibasischen Säure, die in farblosen, zerfließlichen, bei 62 bis 63° schmelzenden Prismen kristallisiert.

Durch Salpetersäure wird die Essigsäure nur wenig angegriffen; auch gegen andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat usw., zeigt sie sich in der Kälte ziemlich beständig. Geringe Mengen von Kaliumpermanganat werden jedoch durch reine Essigsäure rasch entfärbt.

Wird Eisessig mit einem gleichen Volum rauchender Salpetersäure gemischt und das Gemisch alsdann destilliert, so resultiert Diacetylsalpetersäure: $(CH^3—CO.O)^2N(OH)^3$, als farblose, bei 127,7° siedende Flüssigkeit, die durch weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Tetranitromethan: $C(NO^2)^4$, welches bei 126° siedet, übergeht (A. Pictet).

Chlor wirkt bei Lichtabschluß nur sehr wenig auf die Essigsäure ein, im Sonnenlichte dagegen findet lebhafte Einwirkung statt unter Bildung von Chloressigsäuren (s. dort). Mit Brom verbindet sich die Essigsäure bei

Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff zu einer kristallinischen, wenig beständigen, roten Masse: $[C^2H^4O^2Br^2]^4HBr$.

Leitet man Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, so widersteht ein Teil der Zersetzung, ein anderer Teil wird unter Bildung von Kohle, Kohlensäureanhydrid, brennbaren Gasen, Aceton usw. zersetzt.

Trockenes Alkali- und Calciumcarbonat wird von reiner Essigsäure nicht verändert; erst bei Zusatz von Wasser findet Lösung desselben statt.

Unterwirft man 1 Tl. reiner Essigsäure mit 2 Tln. Fünffach-Schwefelphosphor der Destillation, so geht die einbasische Thioessigsäure oder Thiacetsäure: $CH^3—CO.SH$, als eine farblose, bei -17^0 noch nicht erstarrende, beim Aufbewahren gelb werdende Flüssigkeit über. Dieselbe besitzt einen unangenehmen, an Essigsäure und an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und siedet bei 93^0. Eine 30prozentige Lösung von thioessigsaurem Ammonium: $CH^3—CO.SNH^4$, ist von Schiff als Ersatz des Schwefelwasserstoffs für analytische Zwecke empfohlen; gelbliche, nach Schwefelammonium riechende Flüssigkeit.

Erkennung der Essigsäure und ihrer Salze. Im freien Zustande macht sich die Essigsäure, bei nicht allzu starker Verdünnung, schon durch ihren charakteristischen Geruch kenntlich. Sehr stark verdünnte Essigsäure neutralisiere man mit reinem Alkalicarbonat und verdampfe die Lösung auf ein sehr kleines Volum oder zur Trockne. Zur Erkennung des hierbei zurückbleibenden essigsauren Salzes können die folgenden Reaktionen dienen:

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen oder damit gelinde erwärmt, entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure, welcher nach Zusatz von etwas Alkohol in den des Essigäthers übergeht. Eisenchlorid färbt die Lösung der essigsauren Salze, infolge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, tiefrot; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, ebenso beim Kochen, indem sich in letzterem Falle basisch-essigsaures Eisenoxyd als rotbrauner Niederschlag abscheidet. Silbernitrat scheidet aus konzentrierten Alkaliacetatlösungen weißes, kristallinisches Silberacetat ab, welches sich in heißem Wasser löst und sich beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Am empfindlichsten zum Nachweise der Essigsäure ist die sogenannte Kakodylreaktion, beruhend auf der Erzeugung von flüchtigem, bei 150^0 siedendem Kakodyloxyd (Cadetscher Flüssigkeit, Dimethylarsenoxyd oder Alkarsin): $O<\begin{matrix}As(CH^3)^2\\As(CH^3)^2\end{matrix}$, einer sehr giftigen Verbindung von furchtbarem Geruche. Letztere Verbindung entsteht, neben dem bei 170^0 siedenden Kakodyl: $[As(CH^3)^2]^2$, wenn man das Gemisch eines essigsauren Alkalis mit Arsenigsäureanhydrid trocken in einem Reagenzglase stark erhitzt. Soll Essigsäure in einem anderen essigsauren Salze oder in einer Flüssigkeit mittels der Kakodylreaktion nachgewiesen werden, so destilliere man nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Teil ab, neutralisiere das Destillat mit Kaliumcarbonat, dampfe zur Trockne ein und erhitze den Rückstand, nachdem er mit etwas Arsenigsäureanhydrid innig gemischt ist, in einem engen Reagenzglase.

Es mag jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß auch einige kohlenstoffreichere Glieder der Essigsäurereihe unter den gleichen Bedingungen ein ähnliches Verhalten zeigen.

Prüfung. Die käufliche Essigsäure, der sogenannte Eisessig, enthält meist noch etwa 1 Proz. Wasser, häufig jedoch noch beträchtlich mehr. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt als *Acidum aceticum* eine Essigsäure von mindestens 96 Proz. verwenden (spez. Gew. nicht über 1,064). Die gute Beschaffenheit der Essigsäure ergibt sich, außer durch die vollkommene Farblosigkeit und Flüchtigkeit, noch durch folgende Merkmale:

Konzentration. Da die Konzentration des Eisessigs, bezüglich der Wassergehalt desselben, aus oben erörterten Gründen nicht durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes ermittelt werden kann, so bestimmt man zu diesem Zwecke die Löslichkeit möglichst frischen, unverharzten Citronenöls in dem zu prüfenden Produkte, oder man ermittelt den Gehalt desselben an Essigsäure auf alkalimetrischem Wege.

Nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. I.* sollen 10 Gew.-Tle. Essigsäure 1 Gew.-Tl. Citronenöl klar aufzulösen vermögen, oder 36 Tropfen Essigsäure sich mit 4 Tropfen unverharzten Citronenöles klar mischen. Dieser Anforderung entspricht bereits eine Essigsäure von 95 bis 96 Proz. $C^2H^4O^2$. Eine Essigsäure von 99 Proz. $C^2H^4O^2$ löst unverharztes Citronenöl in jedem Mengenverhältnisse.

Um noch kleinere Wassermengen als 1 Proz. in dem Eisessig zu erkennen, kann man sich nach Flückiger des Schwefelkohlenstoffs bedienen, indem bei 20° gleiche Teile reiner Essigsäure und reinen Schwefelkohlenstoffs eine klare Flüssigkeit bilden, die sich jedoch bei Erniedrigung der Temperatur trübt. Bringt man daher die beiden Flüssigkeiten in diesem Mengenverhältnisse in einem trockenen Reagenzglase zusammen und erwärmt die Mischung durch die geschlossene Hand, so resultiert bei reiner, d. h. wasserfreier Essigsäure eine vollkommen klare Lösung, wogegen schon die Anwesenheit der geringsten Mengen Wassers eine Trübung verursacht. Der Gehalt des Eisessigs an reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$, läßt sich auch leicht durch Sättigung einer genau abgewogenen Menge desselben mit einer Alkalilösung von bekanntem Gehalte ermitteln. Zu diesem Behufe wäge man sich 1 bis 2 g von dem zu prüfenden Eisessig genau in einem Wägegläschen ab, gieße alsdann diese Menge in ein Becherglas, spüle das Gläschen mehrmals mit Wasser nach, füge zu der gemischten Flüssigkeit einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100)[1]) und lasse unter Umschwenken so viel Normal-Kalilauge zufließen, bis die Färbung des Gemisches aus Farblos in Blaßrosa übergegangen ist.

Aus der Menge der verbrauchten Normal-Kalilauge läßt sich dann leicht die Menge $C^2H^4O^2$, welche in der angewendeten Quantität Eisessig enthalten war, berechnen (1 ccm Normal-Kalilauge = 0,06 g $C^2H^4O^2$, s. unter *Acetum concentratum* und *Acetum*).

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* sollen 5 ccm eines Gemisches aus 1 Tle. Essigsäure und 9 Tln. Wasser mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern = $8 \times 0{,}06 = 0{,}48$ g $C^2H^4O^2$, entsprechend 96 Proz. $C^2H^4O^2$:

$$0{,}5 : 0{,}48 = 100 : x; \qquad x = 96.$$

Empyreuma, aldehydartige Stoffe (Furfurol: $C^5H^4O^2$) usw. Fügt man zu einem Gemische aus 5 ccm Eisessig und 15 ccm Wasser 1 ccm

[1]) Lackmuslösung ist hierbei als Indikator nicht brauchbar, da sich die Übergangsfärbung nicht scharf markiert.

Tabelle

über das spez. Gew. der Essigsäure mit verschiedenem Gehalt an $C^2H^4O^2$ bei 15° nach Oudemans.

Proz. $C^2H^4O^2$	Spez. Gew.	Proz. $C^2H^4O^2$	Spez. Gew.	Proz. $C^2H^4O^2$	Spez. Gew.	Proz. $C^2H^4O^2$	Spez. Gew.
0	1,000	26	1,0363	51	1,0623	76	1,0747
1	1,0007	27	1,0375	52	1,0631	77	1,0748
2	1,0022	28	1,0388	53	1,0638	78	1,0748
3	1,0037	29	1,0400	54	1,0646	79	1,0748
4	1,0052	30	1,0412	55	1,0653	80	1,0748
5	1,0067	31	1,0424	56	1,0660	81	1,0747
6	1,0083	32	1,0436	57	1,0666	82	1,0746
7	1,0098	33	1,0447	58	1,0673	83	1,0744
8	1,0113	34	1,0459	59	1,0679	84	1,0742
9	1,0127	35	1,0470	60	1,0685	85	1,0739
10	1,0142	36	1,0481	61	1,0691	86	1,0736
11	1,0157	37	1,0492	62	1,0697	87	1,0731
12	1,0171	38	1,0502	63	1,0702	88	1,0726
13	1,0185	39	1,0513	64	1,0707	89	1,0720
14	1,0201	40	1,0523	65	1,0712	90	1,0713
15	1,0214	41	1,0533	66	1,0717	91	1,0705
16	1,0228	42	1,0543	67	1,0721	92	1,0696
17	1,0242	43	1,0552	68	1,0725	93	1,0686
18	1,0256	44	1,0562	69	1,0729	94	1,0674
19	1,0270	45	1,0571	70	1,0733	95	1,0660
20	1,0284	46	1,0580	71	1,0737	96	1,0644
21	1,0298	47	1,0589	72	1,0740	97	1,0625
22	1,0311	48	1,0598	73	1,0742	98	1,0604
23	1,0324	49	1,0607	74	1,0744	99	1,0580
24	1,0337	50	1,0615	75	1,0746	100	1,0553
25	1,0350						

Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so verschwinde die hierdurch erzeugte blaßrosa Färbung nicht innerhalb von zehn Minuten. Unverdünnter Eisessig wirkt an und für sich entfärbend auf die Lösung des Kaliumpermanganats ein.

Beträchtlichere Mengen empyreumatischer Beimengungen lassen sich in dem Eisessig auch durch den brenzlichen Geruch erkennen, welcher sich nach der Neutralisation mit Sodalösung bemerkbar macht.

Der im Verhältnisse von 1 : 20 mit Wasser verdünnte Eisessig werde weder durch Silbernitratlösung: Chlorverbindungen, noch durch Chlorbaryumlösung (selbst auch bei längerem Stehen): Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (von letzterem nach der Neutralisation mit Ammoniak): Metalle, getrübt oder irgendwie verändert.

Arsengehalt. Ein Gemisch aus 1 ccm Essigsäure und 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. I. anorgan. Teil, S. 515) zeige nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung.

Schweflige Säure. Da ein Gehalt des Eisessigs an schwefliger Säure schon nach kurzer Zeit auch einen Gehalt an Schwefelsäure zur Folge hat,

so wird sich das Vorhandensein ersterer Säure meist schon durch das Eintreten der Schwefelsäurereaktion anzeigen, und kann daher umgekehrt aus der vollständigen Abwesenheit der Schwefelsäure meist auch auf die Abwesenheit der schwefligen Säure geschlossen werden. Die Anwesenheit der schwefligen Säure wird sicher dargetan, wenn man der zu prüfenden Essigsäure (1 : 10 mit Wasser verdünnt) zunächst etwas Chlorwasser zufügt und alsdann mittels Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft:

$$H^2SO^3 + 2Cl + H^2O = H^2SO^4 + 2HCl.$$

Das Vorhandensein von schwefliger Säure im Eisessig macht sich auch allmählich durch eine milchige Trübung oder ein Opalisieren bemerkbar, wenn man die mit 2 Tln. Wasser verdünnte Essigsäure mit etwas klarem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und das Gemisch gut verschlossen einige Zeit stehen läßt:

$$H^2SO^3 + 2H^2S = 3S + 3H^2O.$$

Ameisensäure. Wird ein Gemisch von 5 ccm Essigsäure und 15 ccm Wasser mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung versetzt, hierauf bis zum Sieden erhitzt und alsdann 12 Stunden lang beiseite gestellt, so trete keine Abscheidung von Calomel ein.

Anwendung. Die reine Essigsäure findet zu pharmazeutischen und technischen Zwecken nur selten Verwendung, dagegen bildet sie ein unentbehrliches Lösungsmittel bei der Darstellung vieler wissenschaftlicher Präparate und bei der Ausführung mancher wissenschaftlicher Untersuchungen.

Verdünnte Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum dilutum, Acetum concentratum.*

Darstellung. 12 Tle. kristallisierten essigsauren Natriums werden in einer tubulierten, damit etwa zur Hälfte angefüllten Retorte mit 10 Tln. arsenfreier, englischer Schwefelsäure übergossen, und wird alsdann das Gemisch, nachdem die Säure das Salz gleichmäßig durchzogen hat, im Sandbade bei mäßigem Feuer der Destillation unterworfen (vgl. S. 399). Die Verdichtung der entweichenden Dämpfe kann entweder durch eine Vorlage geschehen, welche sich direkt an den Retortenhals anschließt (vgl. Fig. 36 a. S. 392), oder durch einen Liebigschen Kühler, der mittels eines Vorstoßes (*a*) mit der Retorte in Verbindung steht (Fig. 37).

Da die ersten Anteile des Destillates häufig kleine Mengen von Salzsäure enthalten, so sind dieselben so lange gesondert aufzufangen, als nach Verdünnung mit Wasser durch Silbernitratlösung noch eine Opalisierung hervorgerufen wird. Die letzten, erst bei verstärktem Feuer übergehenden, bisweilen schweflige Säure enthaltenden Anteile des Destillates sondere man und reinige dieselben nötigenfalls in der Weise, wie es unter Essigsäure S. 393 erörtert ist.

Die Menge des aus 12 Tln. kristallisierten essigsauren Natriums zu erzielenden Destillates wird etwa 9 Tle. betragen, welche alsdann mit Wasser soweit zu verdünnen sind, daß das spez. Gew. bei 15° 1,0412 beträgt.

$$\underset{\substack{\text{Essigsaures Natrium}\\(136)}}{(C^2H^3NaO^2 + 3H^2O)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(98)}}{H^2SO^4} = \underset{\substack{\text{Essigsäure}\\(60)}}{C^2H^4O^2} + \underset{\substack{\text{Saures Natrium-}\\\text{sulfat}}}{NaHSO^4} + 3H^2O$$

Da nach vorstehender Gleichung 136 Tle. kristallisierten essigsauren Natriums 60 Tle. reiner Essigsäure liefern, so werden die angewendeten 12 Tle. 5,29 Tle., entsprechend 17,63 Tln. Essigsäure von 30 Proz., ergeben:

$$136 : 60 = 12 : x; \quad x = 5{,}29$$
$$30 : 100 = 5{,}29 : x; \quad x = 17{,}63.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

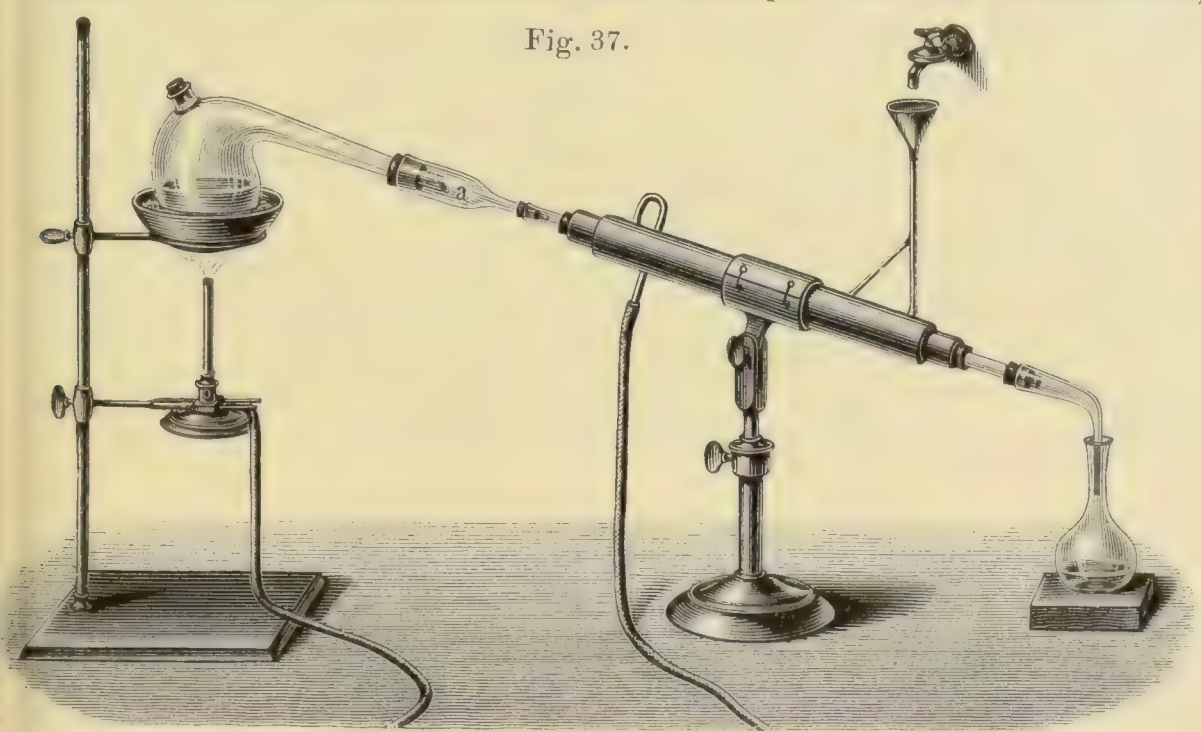
Eigenschaften. Die verdünnte Essigsäure der *Pharm. germ. Ed. IV.* ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Gehalt von 30 Proz. reiner Essigsäure. Letzterem entspricht bei 15° ein spez. Gew. von 1,0412.

Prüfung. Die Prüfung der verdünnten Essigsäure ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der reinen Essigsäure. Zur Ermittelung von Empyreuma, von schwefliger Säure (mittels Schwefelwasserstoff) und von Ameisensäure ist eine vorhergehende Verdünnung mit Wasser unnötig; für die übrigen Reaktionen ist eine solche im Verhältnisse von 1 : 5 ausreichend.

Der Gehalt an reiner Essigsäure wird in der verdünnten Essigsäure am bequemsten durch Titration mit Normal-Kalilauge ermittelt.

Zu diesem Behufe messe man mittels Pipette 5 ccm des zu prüfenden *Acetum conc.* ab, rechne dieselben nach dem spez. Gew. auf Gramme um,

Fig. 37.



und titriere, nach Verdünnung mit Wasser, unter Anwendung von Phenolphtaleïnlösung als Indikator, mit Normal-Kalilauge, bis die Färbung der Flüssigkeit in Blaßrosa übergegangen ist. Lackmuslösung ist als Indikator hierbei nicht verwendbar (s. S. 396). Aus der Menge der verbrauchten Normal-Kalilauge läßt sich alsdann leicht der Gehalt an reiner Essigsäure berechnen. Nach der Gleichung:

$$\underset{(60)}{C^2H^4O^2} + KOH = C^2H^3KO^2 + H^2O \qquad \underset{(56{,}1)}{}$$

entsprechen 56,1 g KOH 60 g $C^2H^4O^2$, oder 0,0561 g KOH = 1 ccm Normal-Kalilauge (56,1 g KOH : 1000 ccm) entsprechen 0,06 g $C^2H^4O^2$.

Beispiel. Angenommen, man habe 5 ccm *Acetum concentratum* vom spez. Gew. 1,041 abgemessen und zu deren Sättigung 26 ccm Normal-Kalilauge verbraucht, so würden jene 5 ccm *Acetum concentratum* = 5,205 g (5 × 1,041) 26 × 0,06 = 1,56 g $C^2H^4O^2$ enthalten, entsprechend einem Gehalt von 29,97 Proz. $C^2H^4O^2$:

$$5{,}205 : 1{,}56 = 100 : x; \quad x = 29{,}97.$$

Der mit Kalilauge neutralisierte *Acetum concentratum* zeige keinen brenzlichen Geruch.

Anwendung. Der officinelle *Acetum concentratum* dient zur Darstellung essigsaurer Salze. Die technisch, gewöhnlich aus Calciumacetat (aus Holzessig bereitet) gewonnene verdünnte Essigsäure, Holzessigsäure, *Acidum aceticum technicum*, von 50 bis 75 und mehr Proz. $C^2H^4O^2$, dient zu dem gleichen Zwecke; im rektifizierten Zustande findet dieselbe auch als Essigessenz zur Herstellung von Speiseessig Verwendung. Im letzteren Falle wird derselben bisweilen eine geringe Menge Essigäther zugefügt.

Zur Darstellung der Holzessigsäure unterwirft man gewöhnlich den aus rohem Calciumacetat bestehenden, aus Nordamerika in großer Menge eingeführten Graukalk in gußeisernen, mit kupferner Kühlschlange versehenen Destillierblasen mit Salzsäure der Destillation. Die Menge der anzuwendenden Salzsäure richtet sich nach der Zusammensetzung des Calciumacetats und nach der Stärke der darzustellenden Essigsäure. Bei Anwendung von 90 bis 95 Tln. Salzsäure von 32 bis 33 Proz. auf 100 Tle. Calciumacetat resultiert eine Essigsäure von etwa 50 Proz. Dieselbe ist frei von Salzsäure, farblos und nur von schwach empyreumatischem Geruch, daher für die meisten technischen Zwecke direkt verwendbar. Durch Digestion mit etwas Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure, und darauf folgende Destillation läßt sich das Empyreuma beseitigen.

Zur Darstellung von noch stärkerer, 70 bis 75 Proz. enthaltender Essigsäure wird der Graukalk in gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Retorten mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Vielfach erfolgt die Destillation auch unter Evakuierung. Zur Beseitigung von schwefliger Säure und Empyreuma wird auch diese Essigsäure noch mit etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure rektifiziert.

Essig.

Syn.: *Acetum, Acetum vini, Acetum crudum.*

Geschichtliches. Wie bereits S. 390 erörtert, war die Bereitung der mit dem Namen „Essig“ bezeichneten verdünnten Essigsäure bereits im Altertume bekannt. Die Einführung des gegenwärtig hauptsächlich angewendeten Verfahrens der Schnellessigfabrikation ist das Verdienst von Schützenbach (1823), nachdem bereits Lavoisier (1786) beobachtet hatte, daß der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff Essig liefert. Mit dem Studium des hierbei sich vollziehenden Prozesses beschäftigten sich Pasteur und Liebig, sowie in der Neuzeit Buchner und Meißenheimer in besonders eingehender Weise.

Zur Darstellung des Essigs dient hauptsächlich der Äthylalkohol im verdünnten Zustande. Obschon der reine Äthylalkohol weder im verdünnten noch im konzentrierten Zustande durch Luft oder durch reinen Sauerstoff direkt in Essigsäure verwandelt wird, so vollzieht sich diese Umbildung doch mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Substanzen, welche imstande sind, den Sauerstoff in größerer Menge aufzunehmen und ihn hierdurch im aktiven, vielleicht ozonisierten Zustande auf oxydierbare Stoffe zu übertragen. Solche Sauerstoff übertragende Substanzen sind z. B. das fein verteilte Platin, der Platinmohr,

ferner gewisse Bakterienarten, welche unter der Bezeichnung Essigbakterien, *Mycoderma aceti*, zusammengefaßt werden, wie *Bacterium aceti*, *B. orleanense*, *B. Schützenbachi*, *B. Pasteurianum* u. a. Von diesen Sauerstoff übertragenden Substanzen hat der Platinmohr sich zur Essigdarstellung nicht bewährt, da durch denselben ein großer Teil des Alkohols nur zu Aldehyd oxydiert wird, wogegen die Essigbakterien bei der Einleitung und Fortführung des Essigbildungsprozesses eine überaus wichtige Rolle spielen.

Die Art und Weise, in der die Essigbakterien die Umwandlung des Äthylalkohols in Essig vollziehen, ist bis in die neuere Zeit der Gegenstand lebhafter Kontroverse gewesen. Während nach Pasteur die Bildung des Essigs als ein rein physiologischer Prozeß, eine Art Gärung — Essiggärung — zu charakterisieren ist, ist nach der Ansicht von Liebig die Umwandlung von Äthylalkohol in Essig durch die Essigbakterien nichts anderes, als ein einfacher Oxydationsprozeß. Die letztere Anschauung dürfte den tatsächlichen Verhältnissen wohl am meisten entsprechen, da die Essigbildung auf die Wirkung eines von den Essigbakterien produzierten, stark oxydierend wirkenden Enzyms, der Alkoholoxydase, zurückzuführen ist. Dieses Enzym übt seine oxydierende, aus Alkohol Essigsäure bildende Wirkung noch aus, wenn die dasselbe produzierenden Bakterien durch Aceton getötet sind. Ob bei dieser energischen Oxydationswirkung der hohe Eisengehalt der Essigbakterien (die Asche derselben enthält 3 Proz. Eisen) eine Rolle spielt, ist noch unentschieden.

Darstellung. Das älteste Verfahren der Bereitung von Essig besteht darin, daß man schwach alkoholische Flüssigkeiten, wie Bier, Wein usw., oder unreine, verdünnte Zuckerlösungen, wie Fruchtsäfte, Bierwürze usw., längere Zeit bei Luftzutritt und bei einer Temperatur von 20 bis 35° sich selbst überläßt. Die hierzu angewendeten Flüssigkeiten nehmen unter diesen Bedingungen, infolge einer Bildung von Essigsäure, allmählich saure Reaktion und sauren Geschmack an — Sauerwerden derselben —. Die Ursache dieser hierbei stattfindenden Umwandlung von Äthylalkohol in Essigsäure ist in der Anwesenheit niederer pflanzlicher Organismen zu suchen, deren Keime aus der Luft in diese Flüssigkeiten hineingelangen, sich hier entwickeln und alsdann durch Enzymbildung (Alkoholoxydase) aufgenommenen Sauerstoff im aktiven, vermutlich ozonisierten Zustande auf den Äthylalkohol oxydierend übertragen. Zuckerhaltige Flüssigkeiten werden durch diese Organismen zunächst in alkoholische Gärung versetzt und alsdann der hierdurch erzeugte Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert.

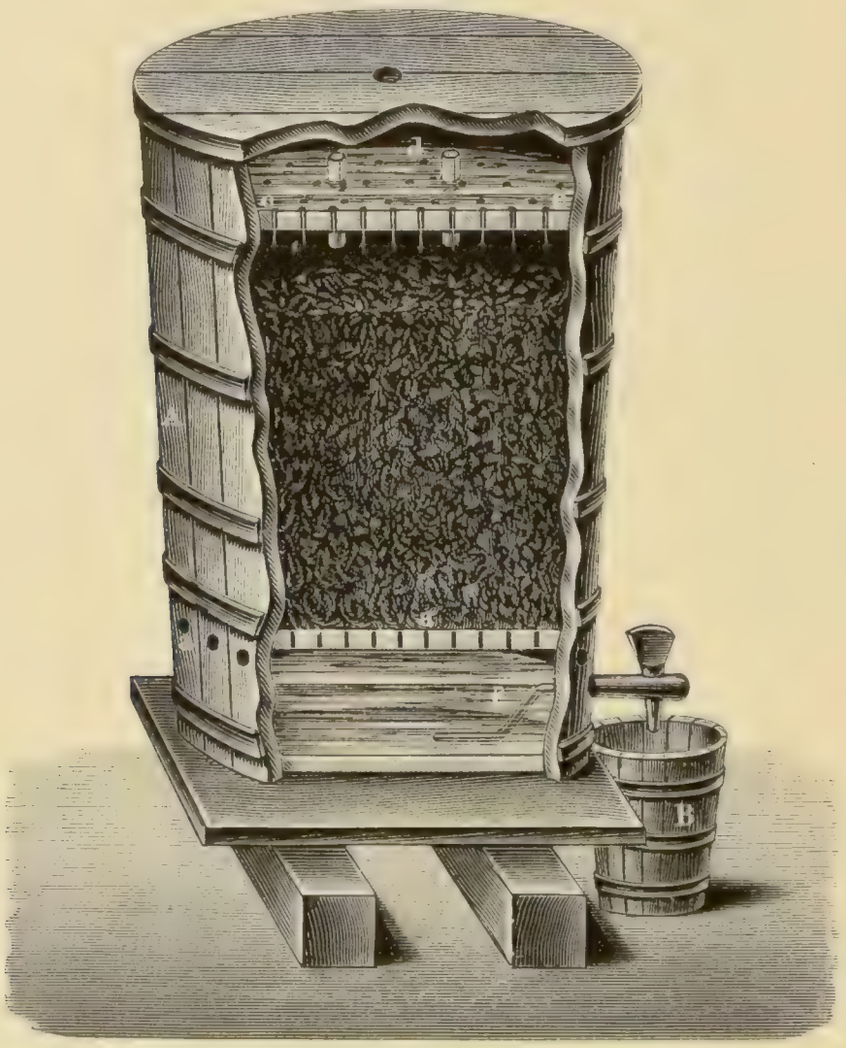
Diese, als französisches oder Orléans-Verfahren bezeichnete Darstellungsmethode dient besonders zur Gewinnung des Weinessigs.

Die Essigbildung tritt in alkoholischen oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten noch schneller ein, wenn man denselben etwas fertigen Essig, der stets Essigbakterien in beträchtlicher Menge enthält, zusetzt.

Die überwiegend größten Mengen des im Handel befindlichen Essigs werden gegenwärtig durch das Verfahren der Schnellessigfabrikation bereitet. Als Ausgangsmaterial — Essiggut — dient hierbei gewöhnlich reiner, verdünnter Äthylalkohol von 6 bis 10 Proz., welchen man zu diesem Zwecke mit etwa 20 Proz. fertigen Essigs versetzt. Die Umwandlung des

Essigguts in Essig geschieht in besonders konstruierten, 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern, den sogenannten Essigbildnern oder Essigständern (Fig. 38). Letztere enthalten in der Nähe des unteren Bodens und der oberen Öffnung je einen Siebboden. Der Raum zwischen den beiden Siebböden ist mit aufgerollten Buchenholzspänen angefüllt, welche zuvor mit Essig oder besser noch mit Reinkulturen der Essigbakterien imprägniert sind, um hierdurch auf ihrer Oberfläche die die Alkoholoxydase produzierenden und hierdurch Sauerstoff übertragenden Bakterien, die sogenannte Essigmutter, anzusiedeln. Um dem zu oxydierenden Essiggute eine möglichst feine Verteilung und eine möglichst große Oberfläche zu geben, läßt man dasselbe an Bindfäden, welche in die Löcher des oberen Siebbodens ein-

Fig. 38.



geknüpft sind, langsam auf die Buchenspäne niederfließen. Zur fortlaufenden Oxydation des derartig herabfließenden, fein verteilten, verdünnten Äthylalkohols ist es ferner erforderlich, daß in das Innere des Fasses ein genügender Luftstrom eintritt. Letzteres wird einerseits durch Löcher ermöglicht, welche sich an der Peripherie des Fasses (*a*), unterhalb des zweiten Siebbodens befinden, andererseits durch Luftkanäle, die in den oberen Siebboden (*d*) eingesetzt sind. Die infolge der Oxydation des Äthylalkohols in dem Innern des Fasses entwickelte Wärme veranlaßt ein gleichmäßiges Aufsteigen der von unten her, durch die seitlichen Öffnungen, eintretenden kalten Luft, während der erwärmte, von Sauerstoff größtenteils befreite Luftrest durch die Luftkanäle des oberen Siebbodens austritt. Die Regulierung dieses Luftzuges ist für den normalen Verlauf der Essigbildung von großer Wichtigkeit. Ist derselbe zu schwach, so entsteht Acetaldehyd,

der sich leicht verflüchtigt, ist er zu lebhaft, so erreicht die Temperatur im Innern des Apparates nicht die zur gleichmäßigen Oxydation erforderliche Höhe und es treten gleichzeitig beträchtliche Verluste an Alkohol ein.

An Stelle der Fässer dienen in einigen Essigfabriken zur Raumersparnis viereckige, 2,25 bis 2,5 m hohe und 2 m weite Holzkästen als Essigbildner: Kammersystem.

Um die Verdunstung des Äthylalkohols möglichst zu vermindern, treibt man in manchen Fabriken in umgekehrter Richtung einen Luftstrom durch die Essigbildner, indem man denselben nicht von unten nach oben, sondern von oben nach unten durchstreichen läßt. Trotz dieser Vorrichtungen sind die Essigfabriken nicht imstande, mehr als 88 bis 90 Proz. des verarbeiteten Alkohols in Essigsäure umzuwandeln. Gewöhnlich beträgt sogar der Verlust an Alkohol 16 bis 20 Proz.

Zum normalen Verlaufe der Essigbildung ist es ferner erforderlich, daß der angewendete Alkohol möglichst rein, besonders frei von Aldehyd und Fuselöl ist, und daß weiter das Essiggut möglichst vor mechanischen Verunreinigungen (Essigfliegen usw.) geschützt wird. Die für die Essigbildung geeignetste Temperatur ist außerhalb der Essigbildner 15 bis 20°, die innerhalb derselben 27 bis 35°.

Der in den Essigbildnern erzeugte Essig sammelt sich allmählich an dem Boden derselben (*f*) an und fließt von hier aus durch einen mit Heber verbundenen Hahn ab. Der Heber ist so eingerichtet, daß durch denselben nur die tiefsten, essigsäurereichsten Schichten abfließen, jedoch immer noch eine Schicht warmen Essigs in den Essigbildnern zurückbleibt, welche fördernd auf die Umwandlung des neu zufließenden Essigguts einwirkt.

Da das Essiggut durch einmaliges Passieren der Essigbildner noch nicht vollständig in Essig verwandelt wird, so läßt man dasselbe noch durch einen zweiten und nötigenfalls noch durch weitere Essigbildner hindurchgehen.

Je nach der Verdünnung des angewendeten Alkohols ist die Stärke des gewonnenen Essigs eine verschiedene. Die Maximalmenge des durch die Schnellessigfabrikation zu erzielenden Essigsäuregehaltes beträgt etwa 12 Proz. $C^2H^4O^2$.

Um den fertigen Essig haltbarer zu machen, wird derselbe bisweilen pasteurisiert, d. h. kurze Zeit auf 48 bis 50° erwärmt, um hierdurch die Essigbakterien, die Essigale usw., zu töten.

Der gewöhnliche Speiseessig enthält etwa 3 bis 4 Proz. Essigsäure, der nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* officinelle Essig 6 Proz. Essigsäure, der Essigsprit 7 bis 10 Proz. Essigsäure.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Essigs sind verschieden je nach der Art seiner Darstellung und je nach der Natur des hierzu verwendeten Materials. Wird zur Darstellung des Essigs reiner verdünnter Alkohol verwendet und dessen Bereitung mit genügender Sorgfalt zur Ausführung gebracht, so bildet der Essig eine farblose oder doch nur schwach gelblich gefärbte, im wesentlichen aus Wasser und Essigsäure bestehende Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Werden dagegen andere alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, gegorene Fruchtsäfte usw., zur Darstellung von Essig benutzt, so sind dem hieraus erzeugten Produkte noch andere, aus den angewendeten Materialien stammende Stoffe beigemengt, welche sowohl die Farbe, als auch den Geruch und Geschmack mehr oder minder beeinflussen. So enthält z. B. der aus Wein, Bier, Malz und aus Früchten bereitete Essig — der

Wein-, Bier-, Malz- und Fruchtessig —, neben Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen von Zucker, Eiweißstoffen, Gummi, Farbstoffen, Fruchtsäuren, Salzen usw.

Auch der auf dem Wege der Schnellessigfabrikation bereitete, zu arzneilichen Zwecken ausschließlich zu verwendende Essig enthält außer Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen unveränderten Alkohols, geringe Quantitäten anorganischer Salze, sowie von Acetaldehyd und Essigäther. Essig, der aus fuselhaltigem Alkohol bereitet wurde, enthält außer obigen Bestandteilen noch Spuren von Isobuttersäure und kleine Mengen von unverändertem Amylalkohol, da letzterer bei der Essigbildung nicht angegriffen wird, sowie von essigsaurem Amyläther.

Prüfung. Der Essig sei eine vollkommen klare, mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit, von rein saurem Geruch und Geschmack. Der zu arzneilichen Zwecken verwendete Essig sei farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt. Letzterer enthalte 6 Proz. reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$.

Konzentration. Um den Säuregehalt des Essigs zu ermitteln, bringe man 10 ccm desselben in ein Becherglas oder in einen Erlenmeyerschen Kolben, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, und lasse unter Umschwenken so lange Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine blaßrosa Färbung angenommen hat. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge läßt sich dann leicht, wie unter *Acetum concentratum* erörtert wurde, der Gehalt an Essigsäure berechnen. Lackmuslösung ist als Indikator hierbei nicht verwendbar, s. S. 396.

Angenommen, man habe zur Sättigung von 10 ccm Essig 10 ccm Normal-Kalilauge bedurft, von der, wie S. 399 erörtert, jedes Cubikcentimeter 0,06 g $C^2H^4O^2$ entspricht, so enthielten diese 10 ccm $10 \times 0{,}06 = 0{,}6$ g $C^2H^4O^2$, oder der Gehalt des geprüften Essigs beträgt 6 Proz. Essigsäure: $C^2H^4O^2$.

Sollte der zu titrierende Essig zu dunkel gefärbt sein, um die Endreaktion mittels Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung erkennen zu können, so lasse man unter Umrühren so lange Normal-Kalilauge zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet.

Verdampfungsrückstand, Aschengehalt. Der Rückstand, welchen der aus reinem Weingeist bereitete Essig beim Verdampfen im Wasserbade und schließlichen Trocknen bei 100° hinterläßt, überschreite 0,1 Proz. nur sehr wenig. Bei Weinessig und noch mehr bei Bier- und Obstessig ist der Abdampfungsrückstand ein beträchtlicherer (0,2 bis 1 Proz.). Die *Pharm. germ. Ed. IV.* gestattet einen Verdunstungsrückstand bis zu 0,5 Proz. Essig, welcher durch Vermischen von Essigessenz (s. S. 400) und Wasser bereitet ist, hinterläßt nur einen sehr geringen Verdampfungsrückstand. Der Verdampfungsrückstand des Essigs besitze durchaus keinen bitteren, noch scharfen oder brennenden, von spanischem Pfeffer oder ähnlichen Pflanzenstoffen herrührenden Geschmack.

Äschert man den Verdampfungsrückstand des Essigs durch vorsichtiges Glühen ein (vgl. S. 257), so verbleibe eine alkalisch reagierende Asche, deren Menge bei Essig, der aus reinem Alkohol dargestellt wurde, 0,05 Proz. nicht wesentlich übersteige. Der Aschengehalt des Wein-, Bier- und Obstessigs ist ein etwas beträchtlicherer (0,1 bis 0,2 Proz.).

Freie Mineralsäuren. Behufs Nachweises von freien Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) im Essig versetze man 10 ccm desselben mit einem bis zwei Tropfen einer Lösung von Methylanilinviolett

oder von Trimethylrosanilin (Hofmanns Violett) in verdünntem Alkohol (1 : 1000). Ist der geprüfte Essig frei von Mineralsäuren, so nimmt derselbe eine rein violette Farbe an, enthält er dagegen kleine Mengen davon, so geht die violette Färbung je nach der Quantität der vorhandenen freien Mineralsäure in Blau ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Proz.) oder Grün ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Proz.) über. Diese Farbenänderung tritt noch mehr hervor, wenn man zum Vergleiche 10 ccm notorisch reinen Essigs mit der gleichen Menge Methylanilinviolettlösung versetzt.

Sollte sich bei dieser Prüfung des Essigs nur eine geringe Farbenänderung bemerkbar machen, so dampfe man den tingierten Essig im Wasserbade auf ein kleines Volum ein und vergleiche die Färbung des Rückstandes mit der, welche der in gleicher Weise tingierte und eingedampfte reine Essig besitzt. Schon sehr kleine Mengen freier Mineralsäuren führen bei letzterer Behandlung eine charakteristische Umwandlung des Violetts in Blau, bezüglich Grün herbei, veranlassen häufig sogar eine vollständige Entfärbung.

Haben vorstehende Reaktionen ein positives Resultat ergeben, so kann man auf freie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure speziell noch in folgender Weise prüfen:

Freie Schwefelsäure. Bei Anwesenheit freier Schwefelsäure verbleibt ein schwarzer, kohliger Rückstand, wenn man 20 ccm des zu prüfenden Essigs mit einem Körnchen Zucker im Wasserbade eindampft.

Freie Salzsäure. Man destilliere 100 ccm Essig bis auf ein möglichst kleines Volum ab und prüfe besonders die letzten Anteile des Destillats mit Silbernitrat. Die Anwesenheit freier Salzsäure würde sich alsdann durch das Auftreten eines weißen, käsigen Niederschlages bemerkbar machen.

Freie Salpetersäure. Fügt man dem zu destillierenden Essig ein Körnchen Zucker zu, so treten bei Anwesenheit freier Salpetersäure gegen Ende der Destillation rote Dämpfe in der Retorte auf. Vgl. auch I. anorgan. Teil, S. 324, Prüfung mit Wolle.

Die Prüfung des Essigs auf freie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure kann in demselben nicht direkt durch Chlorbaryum, Silbernitrat, bezüglich Schwefelsäure und Eisenvitriol ausgeführt werden, da in dem Essig stets kleine Mengen von schwefelsauren Salzen, Chlormetallen und bisweilen auch von salpetersauren Salzen, herrührend aus dem zur Bereitung verwendeten Wasser usw., vorhanden sind.

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* gestattet im Essig bis zu 0,0283 Proz. SO^3 und 0,0175 Proz. Cl, da 20 g Essig nach dem Vermischen mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung (1 + 19) und mit 1 ccm Silbernitratlösung (17 : 1000) ein Filtrat liefern sollen, welches weder Schwefelsäure noch Chlor mehr enthält.

Oxalsäure. Eine Lösung von Calciumsulfat oder von Chlorcalcium liefere auch bei längerem Stehen keine Trübung oder Fällung von oxalsaurem Calcium. Bei Gegenwart freier Mineralsäuren übersättige man zuvor den zu prüfenden Essig mit Ammoniak und säure alsdann wieder mit Essigsäure an.

Metalle. Schwefelwasserstoff verursache in dem zu prüfenden Essig weder Färbung, noch Niederschlag: Blei, Kupfer, Zink usw. Schwefelammonium bewirke, nach der Neutralisation des Essigs mit Ammoniak, nur eine sehr schwache, von einer Spur Eisen herrührende, grünliche Färbung.

Fuselgehalt. Der mit Natriumcarbonat neutralisierte Essig besitze keinen Geruch nach Fusel oder nach essigsaurem Amyläther. Ersterer mache sich auch nicht bemerkbar, wenn der neutralisierte Essig im Wasserbade ver-

dampft wird. Ein ungehöriger Gehalt an Alkohol würde sich hierbei gleichzeitig durch den Geruch erkennen lassen.

Die Kennzeichnung von Wein-, Bier- und Obstessig ist nicht in allen Fällen mit Sicherheit ausführbar. Meist charakterisieren sich dieselben durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack und den verhältnismäßig hohen Verdampfungsrückstand. Der Weinessig unterscheidet sich von anderen Essigsorten hauptsächlich durch seinen, dem Weinbukett ähnlichen Geruch, durch angenehmen Geschmack, sowie durch einen geringen Gehalt an Glycerin und an Weinstein, die allerdings auch anderen Essigsorten zugesetzt sein könnten. Der Weinstein scheidet sich nach dem Eindampfen von 100 ccm auf 5 ccm und Vermischen der klaren Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Alkohol allmählich aus und kann dann als solcher leicht gekennzeichnet werden.

Pastureau fand in dem aus Wein dargestellten Essig 0,03 bis 0,05 Proz. Acetol: $CH^3—CO—CH^2.OH$ (s. S. 372). Auch Farnsteiner fand in allen Weinessigsorten einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark reduzierend wirkenden, dem Acetol ähnlichen Stoff, dessen Osazon bei 243° schmilzt. Diese Verbindung fand sich nicht oder doch nur in geringen Spuren im gewöhnlichen Speiseessig, wohl aber im sauer gewordenen Wein, Kirsch- und Citronensaft.

Als Weinessig sollte nur ein Essig bezeichnet werden, bei dessen Herstellung ausschließlich (bei ausdrücklicher Deklaration als „Weinessig") oder wenigstens 20 Proz. normaler Wein (im Sinne des Weingesetzes, s. S. 247 u. f.) verwendet worden sind.

Bieressig liefert eine starke Phosphorsäurereaktion (mit Ammoniummolybdat) und reduziert, nach dem Neutralisieren, Fehling'sche Kupferlösung. Obstessig enthält gewöhnlich äpfelsaure Salze.

Anwendung. Der aus Alkohol, Wein, Bier und Obst bereitete Essig findet als Zusatz zu Speisen eine ausgedehnte Verwendung. Der aus Alkohol erzeugte Essig dient ferner zur Herstellung von Grünspan, von essigsaurem Blei, behufs Fabrikation von Bleiweiß, sowie zur Darstellung mancher essigsaurer Salze, besonders von Calciumacetat zur Darstellung konzentrierter Essigsäure (s. S. 400).

Reiner Essig. Syn.: *Acetum purum, Acetum destillatum.* Der reine Essig war nach der *Pharm. germ. Ed. I.* durch Mischen von 1 Tl. verdünnter, 30 proz. Essigsäure *(Acetum concentratum)* mit 4 Tln. destillierten Wassers zu bereiten. Derselbe ist eine klare, farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von rein saurem Geschmack und Geruch, welche 6 Proz. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, enthält.

Roher Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum crudum,* rohe Holzsäure, rohe Holzessigsäure.

Wie bereits S. 205 erörtert wurde, entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes sowohl gasförmige als auch flüssige Destillationsprodukte. Überläßt man letztere einige Zeit der Ruhe, so trennen sie sich allmählich in eine braune, sauer reagierende, wässerige Schicht und in eine dickflüssige, braunschwarze, teerartige Masse — Holzteer. Die Ausbeuten, welche die verschiedenen Holzarten an Destillationsprodukten und an Holzkohle liefern, sind gewichtlich nicht sehr verschieden. Sehr verschieden ist dagegen der Gehalt des wässerigen Destillats an Essigsäure. Hierbei unterscheiden sich Laubhölzer sehr

vorteilhaft von Nadelhölzern (s. unten), und zwar liefert Stammholz mehr Essigsäure als Astholz, gesundes Holz mehr Essigsäure als krankes und als Rinde.

Um die Hauptbestandteile des wässerigen Anteiles der Destillationsprodukte des Holzes, den Methylalkohol (Holzgeist) und die Essigsäure (Holzessig) möglichst voneinander zu scheiden, unterwirft man das geklärte wässerige Destillat einer fraktionierten Destillation. Die hierbei zuerst übergehenden, den Methylalkohol enthaltenden Anteile (etwa $^1/_{10}$ der Gesamtmenge) dienen zur Darstellung dieser Verbindung, wogegen die weniger flüchtigen Anteile (etwa $^9/_{10}$ der Gesamtmenge) entweder unmittelbar, oder nach dem Abdestillieren von der Hauptmenge des darin gelösten Teers als roher Holzessig in den Handel kommen.

Der wichtigste, seine technische Verwendung besonders bedingende Bestandteil des rohen Holzessigs ist die Essigsäure, welche in dem aus Laubhölzern gewonnenen Holzessig in einer Menge von 10 bis 13 Proz., in dem aus Nadelhölzern gewonnenen nur von 5 bis 7 Proz. enthalten ist. Außer der Essigsäure: $C^2H^4O^2$, verdankt der Holzessig seine saure Reaktion auch noch dem Gehalte kleiner Mengen von Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$, und Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$. Auch von den übrigen zahlreichen Produkten, welche bei der trockenen Destillation des Holzes gebildet werden, sind in dem rohen Holzessig stets größere oder geringere Mengen vorhanden. So enthält derselbe z. B. kleine Quantitäten von Methylalkohol: $CH^3.OH$, Aceton: C^3H^6O, Valerolacton: $C^5H^8O^2$, Adipinsäureketon: C^5H^8O, (Dumasin) vom Siedep. 130°, Methylpentamethylenketon: C^6H^8O, vom Siedep. 157°, Essigsäuremethyläther: $C^2H^3(CH^3)O^2$, Furfurol: $C^5H^4O^2$, Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, Pyridin: C^5H^5N, ferner beträchtliche Mengen des Holzteeres und seiner Bestandteile (besonders phenolartiger Stoffe, Kreosot und Brandharze, s. unter Holzteer). Der Gehalt an letzteren Bestandteilen bedingt einesteils die braune Farbe und den empyreumatischen Geruch, andernteils aber auch die antiseptischen Eigenschaften des rohen Holzessigs.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig ist eine braune, nach Empyreuma und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung, und noch mehr bei dem Verdampfen, beträchtliche Mengen harzartiger Substanzen ausscheidet. Der Verdampfungsrückstand des rohen Holzessigs pflegt 6 bis 10 Proz. zu betragen. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* fordert in dem rohen Holzessig einen Gehalt von 6 Proz. Essigsäure: $C^2H^4O^2$ (über deren Bestimmung mit Hilfe von Lackmuspapier s. S. 404).

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des rohen Holzessigs ergibt sich durch obige Eigenschaften und den Gehalt an Essigsäure. Der mit gleichviel Wasser verdünnte Holzessig werde, nach dem Filtrieren, durch Ferrocyankaliumlösung nur hellblau gefärbt, durch Chlorbaryum- und Silbernitrat-

lösung nicht mehr als opalisierend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert.

Anwendung. Der Holzessig bildet das Hauptausgangsmaterial zur Darstellung des essigsauren Natriums und anderer technisch verwendeter essigsaurer Salze (essigsauren Calciums, essigsauren Eisens, essigsauren Aluminiums usw.). Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften dient der rohe Holzessig auch zum Konservieren des Fleisches, des Holzes, der Taue usw.

Rektifizierter Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum rectificatum*, rektifizierte Holzessigsäure.

Der rektifizierte Holzessig unterscheidet sich von dem rohen Holzessig nur durch einen geringeren Gehalt an harzartigen Bestandteilen. Derselbe wird erhalten, indem man den rohen Holzessig aus einer mit Kühlvorrichtung versehenen Glasretorte (s. Fig. 37 auf S. 399) der Destillation unterwirft und hierbei von 10 Tln. desselben 9 Tle. abdestilliert.

Im frisch destillierten Zustande ist der rektifizierte Holzessig eine farblose oder blaß-gelbliche Flüssigkeit von brenzlich-saurem Geruche und Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt derselbe allmählich eine dunklere Färbung an. Eisenchlorid färbt den rektifizierten Holzessig infolge seines Gehaltes an Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, und verwandten Stoffen grün.

Der rektifizierte Holzessig findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Antiseptikum.

Prüfung. Der rektifizierte Holzessig enthalte mindestens 5 Proz. Essigsäure. Die Bestimmung dieses Gehaltes, sowie die sonstige Prüfung ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des Essigs (s. S. 404). Der echte, durch Rektifikation gereinigte Holzessig wird im direkten Sonnenlichte rasch dunkel gefärbt und enthält soviel brenzliche Substanzen, daß 5 ccm desselben 100 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) allmählich entfärben. Wird daher 1 ccm rektifizierter Holzessig mit 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, so muß dieses Gemisch 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) innerhalb von 5 Minuten vollständig entfärben.

Holzteer.

Syn.: *Pix liquida*, *Resina empyreumatica liquida*.

Mit dem Namen Holzteer bezeichnet man eine dicke, ölige, schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich bei dem längeren Stehen der flüssigen Destillationsprodukte des Holzes als untere Schicht abscheidet (vgl. oben). Die Zusammensetzung des Holzteeres ist eine verschiedene, je nach der Natur der destillierten Hölzer und je nach der Art und Weise, in welcher die Destillation zur Ausführung gelangte. So ist z. B. der Teer, welcher aus Nadelhölzern gewonnen wird, ungleich reicher an harzartigen Bestandteilen, als dies bei dem aus Laubhölzern erzeugten Teer der Fall ist. Dagegen enthält letzterer wieder bei weitem größere Mengen von Kreosot, als der Teer aus Nadelhölzern.

Die Bestandteile des Holzteeres sind sehr zahlreicher Natur. Außer kleinen Mengen der in dem rohen Holzgeist (s. S. 206) und in dem rohen Holzessig (s. oben) enthaltenen Stoffe finden sich in dem Holzteer in kleinerer oder größerer Quantität: Benzol: C^6H^6, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Styrol: C^8H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$, Reten: $C^{18}H^{18}$, Paraffin, Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorol: $C^8H^{10}O$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Kreosot (s. dort), Äther der Pyrogallussäure und deren Zersetzungsprodukte, wie z. B. Coerulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O$, Pittakal, Eupitton usw.

Als besonders vorwiegende Bestandteile des Holzteeres sind die harzartigen und phenolartigen Stoffe zu bezeichnen. Der Nadelholzteer enthält besonders zweiatomige Phenole und deren Abkömmlinge (Guajacol und seine Homologen), der Buchenholzteer und der Espenholzteer (von *Populus tremula*) zwei- und dreiatomige Phenole (Guajacol- und Pyrogallolderivate), der Birkenholzteer ein- und zweiatomige Phenole (Benzophenol- und Guajacolabkömmlinge).

Eigenschaften. Der Holzteer bildet eine dicke, ölige, schwarzbraune, in dünner Schicht durchscheinende, von mikroskopischen Kristallen (vielleicht Brenzcatechin, zum Teil vielleicht auch Harzsäuren) durchsetzte Flüssigkeit von saurer Reaktion (Essigsäure). Derselbe ist schwerer als Wasser und besitzt einen unangenehmen, brenzlichen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich an der Luft, wird der Holzteer allmählich konsistenter.

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt als *Pix liquida* besonders Nadelholzteer, den Teer von *Pinus silvestris* und von *Larix sibirica,* verwenden.

Übergießt man den Nadelholzteer (1 Tl.) mit heißem Wasser (10 Tln.) und läßt ihn damit unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen, oder mischt man 1 Tl. Teer mit 3 Tln. Bimssteinpulver und schüttelt dieses Gemisch fünf Minuten lang mit 10 Tln. Wasser, so resultiert eine gelbliche, sauer reagierende wässerige Flüssigkeit von dem Geruche und dem Geschmacke des Teers, welche als Teerwasser, *Aqua picis, Aqua picea*, arzneiliche Verwendung findet. Auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung zeigt ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Teerwasser vorübergehend eine grüne, bei weiterem Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung eine grünbraune Färbung. Auf Zusatz eines gleichen Volums Kalkwasser wird das Teerwasser braun gefärbt. Von 20 Tln. Olivenöl wird der Nadelholzteer bis auf einen geringen Rückstand gelöst; Buchenholzteer ist weniger löslich. In absolutem Alkohol löst sich der Nadelholzteer vollständig auf.

Der Nadelholzteer selbst findet nur in beschränktem Maße eine arzneiliche Anwendung. Der aus Buchenholz gewonnene Teer dient zur Darstellung des Kreosots, welches darin in besonders reichlicher Menge enthalten ist (s. dort), der aus Nadelhölzern produzierte besonders zur Herstellung von Teeröl und von Schiffspech, sowie als Imprägnierungsmittel, Schmiermittel usw.

Unterwirft man den Nadelholzteer der Destillation, so gehen beträchtliche Mengen öliger Produkte über, welche als Teeröl, Pechöl, *Oleum picis, Oleum pini rubrum, Oleum cedriae*, bezeichnet werden, während als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, harzige, an den Kanten etwas durchscheinende Masse verbleibt, die als Schiffspech, Schwarzpech, Schusterpech, *Pix navalis, Pix nigra, Pix solida, Resina empyreumatica solida*, Verwendung findet.

In der Kälte ist dieses Pech spröde, beim Kneten in der Hand erweicht es jedoch zu einer zähen klebrigen Masse. Dasselbe besitzt einen teerartigen Geruch; es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol.

Wird die Destillation des Nadelholzteers fraktioniert ausgeführt, so geht zunächst ein gelbes, auf Wasser schwimmendes Öl — leichtes Teeröl — über, bei weiterer Destillation resultiert dann ein dickflüssiges, rötliches Öl, welches schwerer als Wasser ist — schweres Teeröl —. Das leichte Teeröl besteht im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol usw.), das schwere Teeröl aus Kreosot und anderen, nicht näher bekannten Bestandteilen.

Pix solubilis ist eine neutral reagierende Flüssigkeit, die 20 Proz. Holzteer enthalten soll. Dieselbe wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzteer, vermutlich ähnlich wie das Ichthiol (siehe S. 136), dargestellt (Knoll u. Co.).

Pittylen ist ein aus Nadelholzteer und Formaldehyd, unter Mitwirkung von Salzsäure bereitetes Produkt. Die hierbei gebildete harzartige Masse wird mit Wasser ausgewaschen, dann in Natronlauge gelöst und diese Lösung hierauf mit Salzsäure zersetzt. Braungelbes, lockeres Pulver von nicht teerartigem Geruche, welches sich in Alkalilauge, Alkohol, Chloroform, Aceton und Collodium löst (Lingner). Ein Gemisch von Pittylen und Kaliseife wird als Pixavon bezeichnet.

Pixol wird ein durch Seifezusatz in Wasser löslich gemachter Nadelholzteer bezeichnet. 3 Tle. Teer werden mit 1 Tl. Kaliseife mäßig erwärmt und dieser Mischung allmählich noch 3 Tle. Kalilauge von 10 Proz. in kleinen Portionen zugesetzt. Klare, dunkelbraune, in Wasser in jedem Mengenverhältnisse lösliche Flüssigkeit.

Außer dem Teer, welcher aus den gewöhnlichen Nadelhölzern oder aus Laubhölzern durch trockene Destillation gewonnen wird, findet noch der Wacholderholzteer und der Birkenholzteer arzneiliche Verwendung.

Der **Wacholderholzteer,** *Oleum juniperi empyreumaticum*, *Oleum cadinum*, *Oleum cadi*, Kadiöl, Kadinöl, wird durch trockene Destillation des Holzes von *Juniperus oxycedrus* und anderer Juniperusarten besonders in Ungarn und Südfrankreich gewonnen. Derselbe bildet eine dunkelbraune, dickflüssige, ölige Masse von eigentümlichem, teerartigem Geruche und aromatisch-bitterem, brennendem Geschmacke, welche meist in Äther, Chloroform, absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Spez. Gew. 0,976 bei 15°. Aus dem *Oleum cadinum* läßt sich durch gespannte Wasserdämpfe ein bei 274 bis 275° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Cadinen (s. dort), in reichlicher Menge isolieren. Der Wacholderholzteer schwimmt auf Wasser. Das durch Schütteln von 1 Tl. Teer mit 10 Tln. Wasser erhaltene Teerwasser zeigt saure Reaktion, besitzt gelbliche Farbe und den Geruch und Geschmack des Wacholderholzteers. Auf Zusatz eines gleichen Volums Kalkwasser nimmt es eine gelbe, auf Zusatz von wenig stark verdünnter Eisenchloridlösung eine braune Färbung an.

Der **Birkenholzteer,** *Oleum betulae empyreumaticum*, *Oleum rusci*, Birkenteer, wird in Rußland und Polen durch trockene Destillation von Wurzel, Holz und Rinde der Birke bereitet. Derselbe bildet eine dickflüssige, braunschwarze Masse von eigentümlichem, juchtenartigem Geruche. Die Bestandteile des Birkenholzteeres sind die gleichen, oder wenigstens sehr ähnliche, wie die des Buchenholz- und Nadelholzteeres, jedoch sind im Birkenholzteer etwas beträchtlichere Mengen von einatomigen Phenolen, wie Benzophenol: $C^6H^5 . OH$, Kresol: $C^6H^4(CH^3) . OH$, Xylenol: $C^6H^3(CH^3)^2 . OH$,

enthalten. Der Birkenholzteer sinkt in Wasser unter. Er ist löslich in Chloroform, Äther und absolutem Alkohol; Terpentinöl löst nur wenig davon auf. Das durch Schütteln von 1 Tl. Teer mit 10 Tln. Wasser erhaltene Teerwasser zeigt saure Reaktion, besitzt gelbliche Farbe und den Geruch und Geschmack des Birkenholzteers. Auf Zusatz eines gleichen Volums Kalkwasser nimmt es eine braune, auf Zusatz von wenig stark verdünnter Eisenchloridlösung eine schwarzbraune Farbe an.

Essigsaure Salze oder Acetate.

Die neutralen Salze der einbasischen Essigsäure, die neutralen Acetate, leiten sich von derselben ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe: CO.OH, durch Metall. Je nachdem letzteres als ein ein-, zwei- oder dreiwertiges fungiert, sind zur Bildung der entsprechenden neutralen essigsauren Salze ein, zwei oder drei Moleküle Essigsäure erforderlich, z. B.:

$CH^3-CO.O\overset{I}{K}$	$CH^3-CO.O\backslash CH^3-CO.O/\overset{II}{Zn}$	$(CH^3-CO.O)^3\overset{III}{Fe}$
Kaliumacetat	Zinkacetat	Eisenoxydacetat

Außer den neutralen Salzen der Essigsäure existieren von den Alkaliacetaten einige saure Salze, welche in ihrer Zusammensetzung meist der Formel $CH^3-CO.O\overset{I}{M} + CH^3-CO.OH$ ($\overset{I}{M}$ = K, Na, NH^4) entsprechen. Einige mehrwertige Metalle, besonders Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, liefern außer neutralen essigsauren Salzen auch noch mehrere basische Verbindungen.

Die neutralen essigsauren Salze entstehen leicht durch Sättigung von verdünnter Essigsäure mit den Oxyden, Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der betreffenden Metalle, einige sogar bei der direkten Einwirkung von Essigsäure auf die Metalle selbst. Vollkommen wasserfreie Essigsäure, oder in Alkohol gelöster Eisessig, zersetzen Alkalicarbonat nicht. Die Acetate sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, die meisten sogar auch in Alkohol. Die größte Löslichkeit in Wasser und in Alkohol besitzen von den essigsauren Salzen die Alkalisalze, welche zum Teil schon an feuchter Luft zerfließen. In wässeriger Lösung erleiden besonders die Alkaliacetate in weitem Umfange eine Spaltung in die Ionen $M^{\cdot}$ und $CH^3-CO.O'$.

Bei dem Erhitzen verhalten sich die essigsauren Salze verschieden, je nach der Natur des darin enthaltenen Metalles. Während z. B. die Acetate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle beim Erhitzen im wesentlichen in kohlensaure Salze und in Aceton (s. S. 368) zerfallen, gehen die Acetate der Schwermetalle, und zwar schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, zunächst unter Abgabe von Essigsäure, in schwer lösliche oder unlösliche basische Verbindungen über, die sich ihrerseits dann bei höherer Temperatur in Metalloxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zersetzen.

Einige Acetate, besonders die des Eisens und Aluminiums, erleiden schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung eine teilweise Zersetzung

indem sich Essigsäure abspaltet und unlösliche basische Verbindungen gebildet werden.

Durch trockene Destillation mit überschüssigen Ätzalkalien oder ätzenden alkalischen Erden liefern die essigsauren Salze neben kohlensaurem Salz Methan (s. S. 104), bei der Elektrolyse Wasserstoff, Kohlensäureanhydrid und Äthan (s. S. 101).

Kaliumacetat: $C^2H^3KO^2$ oder $CH^3—CO.OK$.

Molekulargewicht: 98,1 *(98,17 O = 16)*.

(In 100 Tln., C: 24,44; H: 3,08; K: 39,88; O: 32,60.)

Syn.: ***Kalium aceticum, Kali aceticum, Terra foliata tartari,*** **essigsaures Kalium.**

Geschichtliches. Eine Lösung des Kaliumacetats scheint schon im Altertume arzneiliche Verwendung gefunden zu haben. Im trockenen Zustande bereitete dasselbe erst im 13. Jahrh. Raimundus Lullus. Die alte Bezeichnung *Terra foliata tartari* rührt aus dem Anfang des 17. Jahrh. her, wo das Kaliumacetat unter diesem Namen von Philipp Müller, einem Arzte in Freiburg i. Br., angewendet wurde.

Vorkommen. Das Kaliumacetat findet sich in vielen Pflanzensäften und den daraus bereiteten Extrakten. Auch in einigen tierischen Sekreten kommt dasselbe fertig gebildet vor.

Darstellung. 400 Tle. 30 proz. Essigsäure (*Acetum conc.*) werden durch allmähliches Eintragen von etwa 138 Tln. reinen Kaliumcarbonats: K^2CO^3, oder von etwa 200 Tln. reinen Kaliumbicarbonats: $KHCO^3$, anfangs in der Kälte, schließlich unter Erwärmen im Wasserbade, neutralisiert:

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proz.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(138{,}2)}{K^2CO^3} = \underset{(196{,}2)}{2\,C^2H^3KO^2} + CO^2 + H^2O$$

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proz.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(200{,}2)}{2\,KHCO^3} = \underset{(196{,}2)}{2\,C^2H^3KO^2} + CO^2 + 2\,H^2O$$

Die auf diese Weise erhaltene neutrale Lösung von Kaliumacetat werde nach der Filtration zunächst im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und schließlich im Sandbade, unter fortwährendem Umrühren, zur Trockne gebracht. Da während des Verdampfens der Lösung des Kaliumacetats stets kleine Mengen von Essigsäure entweichen, so füge man zuletzt der sehr konzentrierten Lösung zur Neutralisation noch einige Tropfen verdünnter Essigsäure zu. Das schließlich resultierende staubtrockene Pulver ist sogleich in vollkommen trockene, zuvor erwärmte Gefäße zu bringen und hierin wohl verschlossen aufzubewahren.

400 Tle. 30 proz. Essigsäure werden nach obigen Gleichungen 196,2 Tle. trockenes Kaliumacetat liefern.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise bereitete Kaliumacetat bildet ein rein weißes, kristallinisches Pulver oder lockere, schuppige Massen, welche an feuchter Luft schnell zerfließen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 0,4 Tln. Wasser zu einer auf Lackmus, weniger auf Phenolphtaleïn schwach alkalisch reagierenden, erwärmend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Wasser von 100° löst die achtfache Menge an Kaliumacetat zu einem bei 169° siedenden Liquidum. Auch in absolutem Alkohol ist das Kaliumacetat leicht löslich,

indem bei gewöhnlicher Temperatur davon 3 Tle., bei Siedehitze 2 Tle. 1 Tl. des Salzes lösen. Beim Erkalten letzterer Lösung findet eine Ausscheidung des Kaliumacetats in tafelförmigen Kristallen statt.

Wegen der leichten Löslichkeit in Wasser ist das Kaliumacetat nur schwierig aus wässeriger Lösung zur Kristallisation zu bringen; aus sehr konzentrierten Lösungen scheiden sich allmählich durchsichtige säulenförmige Kristalle aus.

Erhitzt man das Kaliumacetat, so schmilzt es bei 292° ohne Zersetzung und erstarrt beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Auflösen des Kaliumacetats in reiner erwärmter Essigsäure und Eindampfen der Lösung geht dasselbe in saures Kaliumacetat: [CH^3—CO.OK + CH^3—CO.OH], über, welches in wasserfreien, biegsamen Nadeln oder Blättchen kristallisiert. Letzteres Salz ist weniger hygroskopisch als die neutrale Verbindung, und besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, als diese. Das saure Kaliumacetat schmilzt bei 142° und zerfällt bei 200° in Essigsäure und neutrales Kaliumacetat (vgl. S. 393). Löst man 5 Tle. wasserfreien Kaliumacetats in 8 Tln. heißen Eisessigs, so entstehen zerfließliche Kristallblättchen eines zweifachsauren Kaliumacetats: [CH^3—CO.OK + 2 CH^3—CO.OH], welche bei 112° schmelzen und gegen 170° Essigsäure abgeben.

Beim Zusammenreiben mit Jod färbt sich das Kaliumacetat tief blau, auf weiteren Zusatz von Wasser braun.

Prüfung. Das Kaliumacetat bilde ein blendend weißes, vollkommen trockenes, durchaus nicht sauer riechendes, mehr oder minder kristallinisches Pulver. Es löse sich in gleich viel Wasser und in 4 Tln. Alkohol vollständig klar auf zu einer farblosen, gegen Lackmuspapier nur schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung (1 : 20) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium: Metalle —, noch durch neutrale Chlorbaryumlösung: Kaliumcarbonat —, noch durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, verändert; Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung verursache nur eine schwache Opalisierung: Chlormetall.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung (1 : 20) werde durch frisch bereitete Ferrocyankaliumlösung nicht blau gefärbt: Eisen. In konzentrierter reiner Schwefelsäure rufe das trockene Kaliumacetat keine Braunfärbung hervor: fremde organische Beimengungen.

Liquor kalii acetici. Darstellung. Die nach vorstehenden Angaben durch Neutralisation von 400 Tln. 30proz. Essigsäure bereitete Lösung von Kaliumacetat werde zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure und zur Tötung von Pilzkeimen aufgekocht, hierauf genau neutralisiert und alsdann auf 568 Tle. verdünnt. Nach dem Erkalten filtriere man die so dargestellte Lösung und bewahre sie in wohl verschlossenen, möglichst angefüllten Gefäßen auf.

Der *Liquor kalii acetici* ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,176 bis 1,180, entsprechend einem Gehalte von 33,3 bis 34,5 Proz. $C^2H^3KO^2$.

Die Lösung des Kaliumacetats ist nicht von allzu großer Haltbarkeit, da schleimige, in Zersetzung begriffene Substanzen, Pilze usw. das gelöste Salz bald in Kaliumcarbonat überführen.

Die Prüfung des *Liquor kalii acetici* ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des trockenen Kaliumacetats.

Spez. Gew. der Kaliumacetatlösung bei 17,5° nach Gerlach:

Proz. $C^2H^3KO^2$:	5	10	15	20	25	30	35	40
Spez. Gew. . . .	1,0245	1,0490	1,0740	1,1005	1,1270	1,1545	1,1820	1,2105

Natriumacetat: $C^2H^3NaO^2 + 3\,H^2O$ oder $CH^3—CO.ONa + 3\,H^2O$.

Molekulargewicht: 136 *(136,12 O = 16)*.

(In 100 Tln., C: 17,63; H: 2,22; Na: 16,94; O: 23,51; H^2O: 39,70) oder ($C^2H^3NaO^2$: 60,30; H^2O: 39,70).

Syn.: *Natrium aceticum*, *Natrum aceticum*, *Terra foliata tartari crystallisata*, essigsaures Natrium, Rotsalz.

Geschichtliches. Das Natriumacetat ist zuerst von Duhamel 1736 dargestellt worden. Im kristallisierten Zustande erhielt es zuerst J. F. Meyer 1767, welcher es, zum Unterschiede von dem schwierig kristallisierenden Kaliumsalze, als *Terra foliata tartari crystallisabilis* bezeichnete.

Darstellung. Das Natriumacetat des Handels wird ausschließlich aus dem Holzessig gewonnen. Zu diesem Behufe sättigt man den Holzessig in der Wärme mit roher Soda, schöpft den dabei sich ausscheidenden Teer ab, verdampft die Lösung zur Trockne, entwässert das zurückbleibende Salz durch Erhitzen auf 130 bis 150° und schmilzt es schließlich längere Zeit unter Umrühren, um hierdurch die noch beigemengten teerartigen Produkte zu zerstören. Bei letzterer Operation ist es erforderlich, die Temperatur nicht wesentlich über 300° zu steigern, da anderenfalls leicht eine teilweise Zersetzung des Natriumacetats selbst eintritt. Das auf diese Weise gewonnene, geschmolzene Natriumacetat wird, nach dem Erkalten, schließlich durch Umkristallisation gereinigt.

Bisweilen gelangt die Darstellung des Natriumacetats auch in der Weise zur Ausführung, daß man den Holzessig zunächst durch Neutralisation mit Kalkmilch in Calciumacetat überführt, letzteres, nach dem Verdampfen seiner Lösung, bei Luftzutritt auf 250° erhitzt, um die beigemengten teerartigen Stoffe zu zerstören, und dasselbe schließlich durch Soda oder durch Natriumsulfat in Natriumacetat verwandelt.

Im kleinen kann das Natriumacetat, entsprechend dem Kaliumacetat (s. S. 412), durch Neutralisation von 400 Tln. 30proz. Essigsäure mit etwa 286 Tln. reinen kristallisierten Natriumcarbonats bereitet werden:

$$\underset{(120 = 400\text{ v. }30\text{ Proz.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(286)}{(Na^2CO^3 + 10\,H^2O)} = \underset{(272)}{2\,(C^2H^3NaO^2 + 3\,H^2O)} + CO^2 + 5\,H^2O$$

Die so erhaltene neutrale, filtrierte Lösung ist hierauf zur Kristallisation bei Seite zu stellen.

Eigenschaften. Das Natriumacetat kristallisiert aus wässeriger Lösung mit 3 Mol. Kristallwasser in monoklinen, abgestumpften Prismen vom spez. Gew. 1,40. An trockener warmer Luft verwittert das Natriumacetat. Erhitzt man dasselbe, so erweicht es bei 58°; bei 75° schmilzt

es in seinem Kristallwasser und verwandelt sich bei 120°, unter vollständigem Verluste seines Kristallwassers, in ein weißes Pulver, welches gegen 300° ohne Zersetzung schmilzt und beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Über 320° erhitzt, erleidet das Natriumacetat Zersetzung, unter Graufärbung und Bildung von Natriumcarbonat, Aceton, Methan usw.

Bei 15° löst sich das Natriumacetat unter Temperaturerniedrigung in 1 Tl. Wasser zu einer farblosen, gegen Lackmus, weniger gegen Phenolphtaleïn schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit von salzig-bitterlichem Geschmacke. Die bei Siedehitze gesättigte wässerige Lösung enthält auf 1 Tl. Salz 0,5 Tle. Wasser, dieselbe siedet bei 124,4°. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst sich das essigsaure Natrium bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnis von 1 : 25, in siedendem Alkohol etwa von 1 : 1.

Löst man 100 Tle. kristallisierten Natriumacetats unter Erwärmen in 52,9 Tln. Wasser und läßt die klare Lösung vor Staub geschützt ruhig erkalten, so findet keine Ausscheidung von Kristallen statt, indem eine sogenannte übersättigte Lösung entstanden ist, welche ein Salz von der Formel $C^2H^3NaO^2 + 7\,H^2O$ enthält. Bringt man in eine derartig bereitete übersättigte Lösung einen kleinen Kristall von gewöhnlichem Natriumacetat, so erstarrt die ganze Flüssigkeit unter lebhafter Wärmeentwickelung zu einer Kristallmasse: $C^2H^3NaO^2 + 3\,H^2O$.

Durch Lösen in konzentrierter Essigsäure und rasches Eindampfen der Lösung geht das Natriumacetat in saures Natriumacetat, ($CH^3—CO.ONa + CH^3—CO.OH + H^2O$), über, welches in zerfließlichen Würfeln kristallisiert. Ein zweifach-saures Natriumacetat: [$CH^3—CO.ONa + 2\,CH^3—CO.OH$], entsteht in seideglänzenden, bei 127° schmelzenden, gegen 150° sich zersetzenden Nadeln, beim Abkühlen einer Lösung von 1 Tl. wasserfreien Natriumacetats in 6 Tln. siedenden Eisessigs.

Prüfung. Das Natriumacetat bilde vollständig farb- und geruchlose Kristalle, welche sich in 3 Tln. kalten Wassers zu einer farblosen, gegen Lackmuspapier sehr schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit klar lösen.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde auf Metalle, Schwefelsäure und Chlormetall ebenso geprüft, wie das Kaliumacetat (siehe S. 413). Kaliumoxalat trübe die wässerige Lösung, auch bei längerem Stehen, nicht: Calciumverbindungen —.

Beim Erwärmen des Natriumacetats mit reiner konzentrierter Schwefelsäure mache sich keine Braunfärbung bemerkbar: empyreumatische Stoffe.

Anwendung. Das Natriumacetat dient, außer zu arzneilichen Zwecken, als Ausgangsmaterial zur Darstellung der reinen und der 30proz. Essigsäure, des Essigäthers und verschiedener anderer Essigsäureverbindungen. In der Technik dient das Natriumacetat unter dem Namen Rotsalz zur Herstellung der sogenannten Rotbeize, sowie zur Farbenbereitung, z. B. Schweinfurtergrün usw.

Spez. Gew. der Natriumacetatlösung bei 17,5° nach Gerlach:

Proz. $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$:	5	10	15	20	25	30	35
Spez. Gew.	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795	1,096	1,113

Ammoniumacetat: $C^2H^3(NH^4)O^2$ oder $CH^3—CO.ONH^4$.

Molekulargewicht: 77 *(77,06 O = 16)*.

(In 100 Tln., C: 31,15; H: 3,92; NH^4: 23,40; O: 41,53.)

Syn.: *Ammonium aceticum*, essigsaures Ammonium.

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des Ammoniumacetats wurde bereits im Anfang des 17. Jahrh. durch R. Minderer unter dem Namen *Spiritus ophtalmicus Mindereri* arzneilich angewendet. Die Bestandteile dieses Präparates lehrte jedoch erst Tachenius 1666 kennen.

Das Ammoniumacetat läßt sich im reinen Zustande nicht durch Eindampfen seiner wässerigen Auflösung bereiten, da es hierbei Ammoniak verliert und in saure Salze von verschiedener Zusammensetzung (s. unten) übergeht. Dasselbe wird dagegen als eine zerfließliche, aus Nadeln bestehende Kristallmasse erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniak in reine Essigsäure oder durch Neutralisation der letzteren mit gepulvertem Ammoniumcarbonat.

Das Ammoniumacetat schmilzt unter Abgabe von Ammoniak bei 113° und geht bei etwas höherer Temperatur in saures Ammoniumacetat: $[CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH]$, über. Wird das Ammoniumacetat rasch über 160° erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$, eine in farblosen Nadeln kristallisierende, bei 82° schmelzende, bei 222° destillierende, nach Mäuseexkrementen riechende Verbindung. Durch wasserentziehende Agenzien geht das Ammoniumacetat in Acetonitril: $CH^3—CN$ (siehe dort), über.

Das saure Ammoniumacetat: $[CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH]$, entsteht beim Erhitzen des neutralen Salzes, sowie durch Destillation eines innigen Gemenges gleicher Moleküle trockenen Kaliumacetats und Chlorammoniums. Hierbei geht es zunächst als Öl über, welches jedoch bald zu einer zerfließlichen, strahligen Kristallmasse erstarrt, die bei 66° schmilzt und bei 120° sublimiert.

Aus einer Lösung des neutralen Ammoniumacetats in erwärmter reiner Essigsäure scheidet sich ein anderthalb-saures Ammoniumacetat: $[2CH^3—CO.ONH^4 + 3CH^3—CO.OH + H^2O]$, in nadelförmigen Kristallen aus. Letzteres Salz scheint, neben saurem Ammoniumacetat, auch beim Verdampfen einer wässerigen Lösung des neutralen Ammoniumacetats gebildet zu werden. Das Ammoniumacetat findet wegen seiner geringen Beständigkeit im festen Zustande keine arzneiliche Anwendung; eine 15 Proz. enthaltende wässerige Lösung desselben ist als *Liquor Ammonii acetici* gebräuchlich.

Spez. Gew. der Ammoniumacetatlösung bei 16° nach Hager:

Proz. $C^2H^3(NH^4)O^2$:	5	10	15	20	25	30	35	40
Spez. Gew.	1,012	1,022	1,032	1,042	1,052	1,062	1,0695	1,077

Liquor ammonii acetici, *Spiritus Mindereri.* Darstellung. Zu 170 Tln. Salmiakgeist (von 10 Proz. NH^3-Gehalt), welcher sich in einem Kolben oder einer Flasche befindet, füge man unter Umschwenken so viel

30proz. Essigsäure *(Acetum concentratum)*, als zur Neutralisation erforderlich ist (etwa 200 Tle.):

$$\underset{(60 = 200\text{ v. }30\text{ Proz.})}{C^2H^4O^2} + \underset{(17 = 170\text{ v. }10\text{ Proz.})}{NH^3} = \underset{(77)}{C^2H^3(NH^4)O^2}$$

Hierauf koche man die Lösung einige Minuten lang zur Tötung von Pilzkeimen, lasse alsdann erkalten, neutralisiere mit Ammoniak und verdünne die neutrale Flüssigkeit auf 510 Tle., bzw. bis zum spez. Gew. 1,032 bis 1,034 bei 15^0.

Der *Liquor ammonii acetici* ist eine klare, farblose, im frisch bereiteten Zustande neutrale Flüssigkeit, welche bei längerer Aufbewahrung schwach saure Reaktion annimmt. 100 Tle. desselben enthalten etwa 15 Tle. reinen Ammoniumacetats: $C^2H^3(NH^4)O^2$.

Prüfung. Die Reinheit des *Liquor ammonii acetici* ergibt sich, außer durch obige Kennzeichen, zunächst durch die vollständige Flüchtigkeit und durch das Fehlen eines empyreumatischen Geruches.

Auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor werde der Liquor, nach vorheriger Verdünnung mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser, wie das Kaliumacetat (s. S. 413), geprüft.

Lithiumacetat: $C^2H^3LiO^2 + H^2O$ oder $CH^3—CO.OLi + H^2O$, kristallisiert nur schwierig aus seiner wässerigen Lösung. Es bildet rhombische Prismen, welche an feuchter Luft rasch zerfließen, sich in weniger als $^1/_3$ Tl. Wasser lösen und in reichlicher Menge auch von Alkohol aufgenommen werden.

Wismutacetat: $C^2H^3(BiO)O^2$, durch Lösen von Wismuthydroxyd in Essigsäure dargestellt, scheidet sich aus der genügend konzentrierten Lösung in atlasglänzenden Blättchen aus.

Calciumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ca + H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\}Ca + H^2O.$

Syn.: *Calcium aceticum*, holzessigsaurer Kalk.

Calciumacetat wird als technisch billigstes und wichtigstes aller Acetate im großen durch Neutralisation des Holzessigs mit Ätzkalk und Eindampfen der geklärten Lösung gewonnen. In dieser Gestalt dient dasselbe unter dem Namen „Weißkalk, Graukalk oder Holzkalk" zur Darstellung der konzentrierten technischen Essigsäure (*Acid. acetic. technicum* s. S. 400), des Natriumacetats und anderer essigsaurer Salze, sowie in der Färberei.

Im reinen Zustande erhält man das Calciumacetat durch Neutralisation von 30proz. Essigsäure (4 Tle.) mit Calciumcarbonat (etwa 1 Tl.), unter Anwendung von Wärme. Aus der filtrierten, eingedampften Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende, nadelförmige, an der Luft verwitternde Kristalle aus, welche leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei 100^0 verliert das Calciumacetat sein Kristallwasser nur teilweise.

Der Wert des Holzkalks bemißt sich nach der Menge der darin enthaltenen Essigsäure. Zur Bestimmung der letzteren destilliere man in einem Kölbchen 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe mit der fünf- bis sechsfachen Menge Phosphorsäure, unter Erhaltung der Sirupskonsistenz des Kolbeninhalts (so viel, daß vollkommene Lösung eintritt), im Wasserdampfstrome (s. S. 256) so lange, als blaues Lackmuspapier durch einen vom unteren Ende des Kühlrohres herabfallenden Tropfen noch sofort gerötet wird. Man destilliere zunächst etwa 500 ccm über, tritt dann noch sofortige Rötung des blauen Lackmuspapieres ein, so wechsele man die Vorlage, destilliere weitere 250 ccm ab und prüfe dann von neuem. In diesen Destil-

laten bestimme man alsdann den Essigsäuregehalt durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (s. S. 399).

Spez. Gew. der Calciumacetatlösung bei 17,5° nach Franz:

Proz. $(C^2H^3O^2)^2Ca$ . . .	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,033	1,0492	1,0666	1,0874	1,1130	1,1426

Baryumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ba$ oder $(CH^3—CO.O)^2Ba$ (*Baryum aceticum*), wird gewonnen durch Neutralisation (in der Wärme) von 30proz. Essigsäure (2 Tln.) mit Baryumcarbonat (etwa 1 Tl.) oder mit Baryumhydroxyd (etwa $1^1/_2$ Tln.), und Eindampfen der filtrierten Lösung.

Aus konzentrierter Lösung scheidet sich das Baryumacetat bei 25° mit einem Molekül Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$, in vierseitigen Prismen ab, wogegen sich dasselbe bei 0 bis 10° aus kalt gesättigter Lösung mit 3 Mol. Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + 3\,H^2O$, in monoklinen Prismen ausscheidet. Bei 40° kristallisiert das Baryumacetat wasserfrei. Das Baryumacetat ist in Wasser leicht löslich (bei 15° etwas mehr als 1 : 1), schwieriger in Alkohol (etwa 1 : 100).

Spez. Gew. der Baryumacetatlösung bei 17,5° nach Franz:

Proz. $(C^2H^3O^2)^2Ba$ . . .	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,0436	1,0758	1,112	1,1522	1,1952	1,2402

Mit Baryumnitrat bildet das Baryumacetat ein in rhombischen Prismen kristallisierendes Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\NO^3\end{matrix}\right\}Ba + 4\,H^2O$.

Strontiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Sr$ oder $(CH^3—CO.O)^2Sr$, kristallisiert in Nadeln mit verschiedenem Wassergehalt.

Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\}Pb + 3\,H^2O$.

Molekulargewicht: 378,9 *(379 O = 16)*.

(In 100 Tln., C: 12,67; H: 1,60; O: 16,88; Pb: 54,59; H^2O: 14,26)
oder [$(C^2H^3O^2)^2Pb$: 85,74; H^2O: 14,26].

Syn.: *Plumbum acticum, Saccharum Saturni*, neutrales essigsaures Blei, essigsaures Bleioxyd, Bleizucker.

Geschichtliches. Das Bleiacetat wurde bereits im 15. Jahrh. von Basilius Valentinus durch Auflösen von Bleioxyd in Essig im kristallisierten Zustande bereitet.

Darstellung. Die Gewinnung des Bleiacetats geschieht fabrikmäßig, indem man ein fein gemahlenes Bleioxyd unter gelinder Erwärmung in verdünnter, destillierter Essigsäure, am geeignetsten von etwa 50 Proz., auflöst und die geklärte, noch heiße Flüssigkeit zum Kristallisieren in irdene oder hölzerne Gefäße abläßt.

Nach dem älteren Verfahren geschah die Darstellung des Bleiacetats durch Auflösen dünner Bleiplatten in Essig, bei Zutritt der Luft.

Die Reinigung der Kristalle des käuflichen Bleiacetats geschieht durch Lösen derselben in einer gleichen Gewichtsmenge heißen Wassers, dem eine kleine Menge verdünnter Essigsäure zugesetzt ist, und langsames Erkaltenlassen der filtrierten Lösung. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle lasse man zunächst auf einem Trichter vollständig abtropfen und trockene sie alsdann zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen noch weitere Kristallisationen erzielen.

Die letzten Mutterlaugen von der Reinigung des Bleiacetats verdampfe man zur Trockne und verwende den aus wasserfreiem Salze bestehenden Rückstand zur Darstellung von Bleiessig.

Eigenschaften. Das Bleiacetat scheidet sich bei langsamer Verdunstung seiner wässerigen Lösung in tafelförmig ausgebildeten, monoklinen, bei rascher Abkühlung in nadelförmigen Kristallen aus, welche 3 Mol. Kristallwasser enthalten. Das spez. Gew. dieser Kristalle beträgt 2,49. An trockener Luft verwittern die Kristalle des Bleiacetats und geben schon bei 40°, oder beim Stehen über Schwefelsäure, oder im Vakuum, oder bei wiederholtem Schütteln mit absolutem Alkohol ihr Kristallwasser vollständig ab. Erhitzt, schmilzt das kristallwasserhaltige Bleiacetat bei 75,5° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. Über 100° erhitzt, verliert das Bleiacetat außer dem Kristallwasser auch etwas Essigsäure, und geht infolgedessen in ein pulveriges, basisches Salz über, welches erst bei 280° schmilzt und bei noch höherer Temperatur in Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt, während ein stark pyrophorischer Rückstand von fein verteiltem Blei, Bleioxyd und Kohleblei verbleibt. Das über Schwefelsäure, oder im Vakuum, oder durch absoluten Alkohol entwässerte Bleiacetat schmilzt erst bei 200° zu einer farblosen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Das wasserfreie Bleiacetat kristallisiert aus der heiß gesättigten Lösung in absolutem Alkohol in dünnen Blättchen; letztere bestehen jedoch aus Halb-basisch-Bleiacetat (s. unten).

Aus kalt gesättigter wässeriger Bleiacetatlösung scheidet sich bei starker Kälte ein nur wenig beständiges, 10 Mol. H^2O enthaltendes Salz aus.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$, in 2,3 Tln., bei 100° in $^1/_2$ Tl. Wasser, zu einer farblosen, süßlich-metallisch schmeckenden, stark giftig wirkenden Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaktion (gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn). Die verdünnte Bleiacetatlösung (1 : 10 und mehr) zeigt, infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung, schwach saure Reaktion. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst sich das Bleiacetat im Verhältnisse von 1 : 28. In Äther ist dasselbe nur wenig löslich.

Übergießt man zerriebenes Bleiacetat mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proz., so verwandelt es sich beim Schütteln in einen dicken Brei feiner Kristalle, denen die Formel $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2H^2O$ zukommt. Die gleiche Verbindung kristallisiert auch aus der Lösung von 1 Tl. Bleiacetat in 2 Tln. siedenden Alkohols von 90 bis 91 Proz. Bei Anwendung von mehr Alkohol resultiert wieder das normale, 3 Mol. H^2O enthaltende Bleiacetat.

Die wässerige Lösung des Bleiacetats wird namentlich bei starker Verdünnung schon durch Kohlensäure zersetzt, indem Basisch-Bleicarbonat ausgeschieden und gleichzeitig Essigsäure frei gemacht wird, welche ihrerseits das übrige Salz vor der Zersetzung durch Kohlensäure

schützt. Auch das trockene Salz erleidet bei der Aufbewahrung durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich daher häufig nur trübe in Wasser auf.

Mischt man eine kalte, 10proz., wässerige Lösung von Bleiacetat mit dem halben Volumen kohlensäurefreien Salmiakgeistes von 10 Proz. NH^3-Gehalt, so tritt keine Fällung von Bleihydroxyd ein. Letztere findet erst statt bei weiterem Zusatz von Salmiakgeist oder beim Erwärmen der klaren Mischung. Kalkwasser und Barytwasser zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Salmiakgeist. Auch Kalilauge erzeugt in der wässerigen Lösung des Bleiacetats zunächst keinen Niederschlag; erst nach einiger Zeit erstarrt die Mischung zu einem Brei von kristallinischem Bleioxydkalium.

Digeriert man die wässerige Lösung des Bleiacetats mit Bleioxyd, so entstehen basische Salze (s. unten). Auch mit Chlor-, Brom- und Jodblei geht das Bleiacetat Doppelverbindungen ein, welche in ihrer Zusammensetzung den Formeln:

$$Pb\begin{cases} O.C^2H^3O \\ Cl \end{cases}, \qquad Pb\begin{cases} O.C^2H^3O \\ Br \end{cases}, \qquad Pb\begin{cases} O.C^2H^3O \\ J \end{cases},$$

entsprechen. Diese Verbindungen entstehen, wenn man frisch bereitetes Chlor-, Brom-, Jodblei mit Bleiacetatlösung digeriert, oder, neben Essigsäure-Athyläther, wenn man trockenes Bleiacetat mit Chlor-, Brom-, Jodäthyl erhitzt.

Prüfung. Zum arzneilichen Gebrauche werde das Bleiacetat nur im gereinigten Zustande angewendet. In letzterer Gestalt bilde dasselbe vollkommen farblose, durchscheinende Kristalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,5 Tln. Wasser und in 30 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu einer klaren oder doch nur sehr schwach trüben Flüssigkeit lösen.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak scheide sich aus der wässerigen Lösung ein rein weißer Niederschlag ab, und zeige die über demselben sich absondernde Flüssigkeit keine Blaufärbung: Kupfer —, ebenso erzeuge Ferrocyankaliumlösung einen rein weißen Niederschlag.

Die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates (1 g) hinterlasse nach dem Filtrieren keinen wägbaren Verdampfungsrückstand.

Anwendung. Das Bleiacetat findet, außer zu arzneilichen Zwecken und als Reagens, Verwendung in der Färberei, zur Darstellung der Rotbeize (essigsaures Aluminium), ferner bei der Bereitung des Firnisses, zur Herstellung von Bleifarben, namentlich von Bleiweiß und Chromgelb usw.

Spez. Gew. der Bleiacetatlösung bei 20^0 nach Salomon:

Proz. $[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]$	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,0311	1,0622	1,0932	1,1242	1,1543	1,1844

Basisch-Bleiacetat.

Wie bereits erwähnt, vereinigt sich das neutrale Bleiacetat leicht mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen. Dieselben entstehen zum Teil schon beim Erhitzen des neutralen Bleiacetats, leichter noch, wenn die konzentrierte Lösung des letzteren mit Bleioxyd digeriert oder gekocht wird. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei von neutralem Bleiacetat und von Bleioxyd zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden basischen Salze eine verschiedene.

Gewöhnlich nimmt man die Existenz von vier verschiedenen basischen Bleiacetaten an:

$2\,[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$: Halb-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$: Einfach-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,PbO + H^2O$: Zweifach-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 5\,PbO + H^2O$: Fünffach-basisch-Bleiacetat.

Von diesen vier basischen Salzen ist das halbbasische Bleiacetat wahrscheinlich nur eine Molekularverbindung gleicher Moleküle des neutralen und des Einfach-basisch-Bleiacetats: $[(C^2H^3O^2)^2Pb + (C^2H^3O^2)Pb + PbO + H^2O]$. Die Konstitution der übrigen drei basischen Salze dürfte die folgende sein ($C^2H^3O = CH^3—CO—$, Acetyl):

$Pb<^{O\,.\,(C^2H^3O)}_{OH}$ — Einfach-basisch-Bleiacetat

$Pb<^{O\,.\,(C^2H^3O)}_{O}$
$Pb<_{O}$
$Pb<_{O\,.\,(C^2H^3O)}$ — Zweifach-basisch-Bleiacetat

$Pb<^{OH}_{O}$
$Pb<_{O}$
$Pb<_{O\,.\,(C^2H^3O)}$ — Fünffach-basisch-Bleiacetat.

Die basischen Bleiacetate sind, mit Ausnahme des Fünffach-basisch-Bleiacetats, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, in Wasser, infolge hydrolytischer Spaltung, mit alkalischer Reaktion löslich. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid werden sie in Basisch-Bleicarbonat (Bleiweiß) und in neutrales Bleiacetat zerlegt, welches bei genügender Verdünnung dann seinerseits auch zum Teil in Basisch-Bleicarbonat und freie Essigsäure zerfällt.

Halb-basisch-Bleiacetat: $[2\,[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, wird erhalten durch Lösen von 1 Mol. kohlensäurefreien Bleioxyds (222,9 Tle.) in der erwärmten Auflösung von 2 Mol. neutralen Bleiacetats (757,8 Tle.), oder durch Erhitzen des verwitterten neutralen Bleiacetats auf 280°, bis die anfänglich dünnflüssige Masse zähflüssig geworden ist. Aus einer sehr konzentrierten Lösung scheidet sich das Halb-basisch-Bleiacetat in tafelförmigen Kristallen aus, welche auch in Alkohol löslich sind (s. auch S. 419).

Einfach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, auch halbessigsaures Blei genannt, entsteht, wenn man in der kochenden, konzentrierten Lösung von einem Moleküle neutralen Bleiacetats (378,9 Tle.) ein Molekül kohlensäurefreien Bleioxyds (222,9 Tle.) auflöst. Versetzt man alsdann die durch längeres Stehen geklärte Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol, so scheiden sich allmählich Kristalle des Einfach-basisch-Bleiacetats aus, welche in Wasser sehr leicht mit alkalischer Reaktion löslich sind.

Zweifach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,PbO + H^2O$ (drittelessigsaures Blei). Trägt man in die kochende Lösung von einem Molekül neutralen Bleiacetats (378,9 Tle.) zwei Moleküle kohlensäurefreien Bleioxyds (445,8 Tle.) ein, so läßt sich aus der geklärten Lösung durch Zusatz von Alkohol ein kristallinischer Niederschlag von Zweifach-basisch-Bleiacetat abscheiden. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die bei 30 bis 40° gesättigte wässerige Lösung von Bleiacetat mit so viel kohlensäurefreiem Salmiakgeist versetzt, daß eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich alsdann das Zweifach-basisch-Bleiacetat in seideglänzenden Nadeln aus, welche in Wasser weniger leicht löslich sind, als die Kristalle des Halb- und Einfach-basisch-Bleiacetats (bei 20° 1 : 18; bei 100° 1 : $5^1/_2$).

Fünffach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 5PbO + H^2O$ (Sechstel-essigsaures-Blei), soll sich bei der Fällung von Bleiessig mit überschüssigem Ammoniak oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung des neutralen Bleiacetats oder eines der vorstehenden weniger basischen Bleiacetate mit überschüssigem Bleioxyd bilden. Das Fünffach-basisch-Bleiacetat bildet ein weißes Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden, kleinen Nadeln ab.

Bleiessig.

Syn.: *Liquor plumbi subacetici, Acetum plumbi, Acetum saturni, Plumbum hydrico-aceticum solutum.*

Geschichtliches. Die als Bleiessig bezeichnete Lösung des Basisch-Bleiacetats war schon früher bekannt als das neutrale Salz, der Bleizucker, da ersterer bereits von Geber (8. Jahrh.) dargestellt wurde. Die trübe Mischung des Bleiessigs mit gewöhnlichem oder mit alkalischem Wasser bezeichnete man im 13. Jahrh. als *Lac virginale*. Die arzneiliche Anwendung des Basisch-Bleiacetats findet besonders seit 1760 statt, wo von Goulard ein *Extractum Saturni* durch Kochen von überschüssigem Bleioxyd mit Essig bereitet, und dieses, gemischt mit Alkohol und Wasser, als *Aqua Goulardi* oder als *Eau végeto-minérale de Goulard* verwendet wurde.

Darstellung. 3 Tle. neutrales Bleiacetat werden mit 1 Tle. fein gepulverten, kohlensäurefreien Bleioxyds innig gemischt und das Gemenge, bedeckt, in einer Porzellanschale, so lange mit 1 Tle. Wasser im Wasserbade erhitzt, bis dasselbe zu einer gleichmäßigen weißen oder rötlichweißen Masse zusammengeschmolzen ist. Letztere werde alsdann mit 9 Tln. warmen Wassers übergossen und noch so lange digeriert, bis sich die Schmelze ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst hat, welche nach dem Absetzen zu filtrieren und in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist.

Die Bildung von Basisch-Bleiacetat erfolgt ebenfalls, wenn die wässerige Lösung des neutralen Bleiacetats längere Zeit mit fein gepulvertem Bleioxyd digeriert wird.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine farblose, gegen Lackmuspapier alkalisch reagierende, giftige Flüssigkeit von süßlichem, metallischem Geschmacke. Nach obigen Mengenverhältnissen bereitet, enthält derselbe, neben wenig Einfach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, im wesentlichen Halb-basisch-Bleiacetat: $2[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, zu dessen Bildung, wie oben erörtert, 757,8 Tle. neutrales Bleiacetat und 222,9 Tle. Bleioxyd erforderlich sind. Mit Alkohol und reinem, kohlensäurefreiem Wasser mischt sich der Bleiessig ohne Trübung, wogegen gewöhnliches Wasser eine starke Trübung verursacht. Kohlensäureanhydrid, kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze, sowie Chlor-, Brom- und Jodmetalle bewirken in dem Bleiessig starke Fällungen der entsprechenden Bleiverbindungen. In Gummi-arabicum-Lösung, sowie in den Lösungen anderer Pflanzengummi und Pflanzenschleime veranlaßt der Bleiessig die Abscheidung unlöslicher Bleiverbindungen. Dextrinlösung erleidet hierdurch keine Fällung.

Vermischt man zwei Volume Bleiessig mit einem Volum kohlensäurefreien, zehnprozentigen Ammoniaks, so entsteht in der Kälte zunächst kein Niederschlag, erst beim Stehen, schneller beim Erwärmen, erfolgt eine Abscheidung von weißem Bleihydroxyd. Mischt man den Bleiessig mit einer geringeren Menge Ammoniakflüssigkeit, so bildet sich allmählich unlösliches Basisch-Bleiacetat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Bleiessigs ergibt sich durch das spez. Gew. 1,230 bis 1,235 (nach der *Pharmac. germ. Ed. IV.*, 1,235 bis 1,240), die vollkommene Farblosigkeit und die Abwesenheit von Kupfer. Der Bleiessig nehme daher auf Zusatz von Ammoniak keine Blaufärbung an und werde durch Ferrocyankaliumlösung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, rein weiß gefällt.

Anwendung. Der Bleiessig dient zur Klärung schleim- und gummihaltiger Flüssigkeiten, sowie als äußerliches Arzneimittel. Eine Mischung aus 1 Tle. Bleiessig und 49 Tln. destillierten Wassers ist als „Bleiwasser, *Aqua plumbi*“, im arzneilichen Gebrauche. Zum gleichen Zwecke dient unter dem Namen „Goulards Bleiwasser, *Aqua plumbi Goulardi*, *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*“ ein Gemisch aus 1 Tle. Bleiessig, 4 Tln. Alkohol von 68 bis 69 Proz. und 45 Tln. gewöhnlichen Wassers. Letztere Flüssigkeiten sind infolge einer teilweisen Zersetzung des Basisch-Bleiacetats mehr oder minder stark getrübt.

Magnesiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Mg + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Mg + 4H^2O$, scheidet sich aus seiner sehr konzentrierten Lösung bei langsamer Verdunstung in zerfließlichen, monoklinen Kristallen ab, welche bei 100° ihr Kristallwasser verlieren. In der wässerigen, nicht zu verdünnten Magnesiumacetatlösung lösen sich beim Digerieren beträchtliche Mengen von Magnesiumoxyd auf zu einer alkalisch reagierenden, antiseptisch und desodorisierend wirkenden, Basisch-Magnesiumacetat enthaltenden Flüssigkeit. Eine breiartige Mischung aus 1 kg Magnesiumacetatlösung von 20 Proz. (spez. Gew. 1,0762) und 40 g *Magnesia usta* findet als „Sinodor“ Verwendung. Auch Bleioxyd wird beim Digerieren von Magnesiumacetatlösung aufgelöst.

Zinkacetat: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$ oder $\begin{matrix} CH^3—CO.O \\ CH^3—CO.O \end{matrix}\Big\}Zn + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 219,4 (*219,48 O = 16*)

(In 100 Tln., C: 21,89; H: 2,75; O: 29,16: Zn: 29,79; H^2O: 16,41) oder

[$(C^2H^3O^2)^2Zn$: 83,59; H^2O: 16,41].

Syn.: *Zincum aceticum*, essigsaures Zink.

Geschichtliches. Das Zinkacetat scheint schon von Geber (8. Jahrh.) durch Lösen von unreinem Zinkoxyd in Essig bereitet worden zu sein. In den Arzneischatz wurde dasselbe durch Rademacher eingeführt, welcher es in bleihaltigem Zustande durch Zersetzung von Zinksulfat mit Bleiacetat bereitete.

Darstellung. 4 Tle. käuflichen, eisenfreien Zinkoxyds werden in einem Kolben bei mäßiger Wärme in 20 Tln. 30proz. Essigsäure gelöst, die erzielte Lösung heiß filtriert und alsdann zur Kristallisation beiseite gestellt:

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proz.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(81,4)}{ZnO} + H^2O = \underset{(219,4)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,H^2O]}$$

Enthielt das angewendete Zinkoxyd etwas Blei, so ist die erzielte Zinkacetatlösung vor dem Filtrieren noch 24 Stunden lang mit etwas eisenfreiem Zink zu digerieren.

Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln und, nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure, durch Eindampfen bei mäßiger Temperatur weitere Kristallisationen von Zinkacetat erzielt werden.

Ein Teil Zinkoxyd liefert der Theorie nach, entsprechend obiger Gleichung, 2,70 Tle. Zinkacetat:

$$\underset{(81,4)}{ZnO} : \underset{(219,4)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O]} = 1 : x; \quad x = 2{,}70.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

Eigenschaften. Das Zinkacetat scheidet sich beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in weichen, sechsseitigen, monoklinen Tafeln oder Schuppen ab, welche zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Das spez. Gew. derselben beträgt 1,72. Beim Verdampfen scheidet sich aus heißer Lösung ein Zinkacetat in kristallinischen Krusten ab, welches nur ein Molekül Wasser enthält: $(C^2H^3O^2)^2Zn + H^2O$.

Die Kristalle des Zinkacetats: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$, verwittern etwas an der Luft, indem sie einen Teil des Kristallwassers und, unter Bildung von basischem Salz, auch kleine Mengen von Essigsäure verlieren. Über Schwefelsäure und bei 100° gibt das Salz sein Kristallwasser vollständig ab.

Erhitzt man das Zinkacetat in einem Reagensglase, so erweicht es, ohne dabei jedoch vollständig in seinem Kristallwasser zu schmelzen. Im Kapillarrohre erhitzt, schmilzt das wasserhaltige Salz bei 235 bis 237°, das wasserfreie bei 241 bis 242°, gleichzeitig sublimiert etwas wasserfreies Salz in glänzenden Schuppen. Bei stärkerem Erhitzen wird das Zinkacetat zersetzt, indem unter Abspaltung von Essigsäure zunächst ein basisches Salz entsteht, welches seinerseits in kohlehaltiges Zinkoxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt.

Das Zinkacetat löst sich in 2,7 Tln. kalten (15°) und $1^1/_2$ Tln. kochenden Wassers zu einer sauer reagierenden, unangenehm metallisch schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst sich das Salz in der Kälte im Verhältnisse von 1 : 36, in der Siedehitze von 1 : 2. Kocht man die wässerige Lösung des Zinkacetats einige Zeit, so scheidet sich, namentlich bei starker Verdünnung, schwer lösliches, unkristallisierbares, basisches Salz aus. Letzteres entsteht auch, wenn man die konzentrierte Lösung des neutralen Zinkacetats mit Zinkoxyd erwärmt. Durch Lösen des Zinkacetats in erwärmter, reiner Essigsäure scheint sich ein saures Salz zu bilden.

Prüfung. Das Zinkacetat löse sich in der dreifachen Menge kalten Wassers klar auf zu einer farblosen, schwach sauer reagierenden Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterer Verdünnung kein basisches Salz ausscheidet.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 10) werde durch Schwefelwasserstoff rein weiß gefällt, und hinterlasse das Filtrat nach vollständiger Abscheidung des Zinks (unter Anwendung von 1 g) keinen wägbaren Verdampfungsrückstand.

Fremde Metalle (Blei usw.) würden sich hierbei durch stärkere oder geringere Färbung des abgeschiedenen Schwefelzinks, Magnesium- und andere Salze durch das Verbleiben eines Verdampfungsrückstandes bemerkbar machen.

Durch Kalilauge, Ätzammoniak und durch Ammoniumcarbonat werde die wässerige Lösung des Zinkacetats (1 : 10) rein weiß gefällt, und löse sich der entstandene Niederschlag vollständig in einem Überschusse der betreffenden Fällungsmittel wieder auf: fremde Metallsalze —. Natriumphosphatlösung (wenige Tropfen) veranlasse in der Lösung des Salzes in überschüssigem Ätzammoniak, auch bei längerem Stehen, keine Abscheidung: Magnesiumsalz —. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Zinkacetats (1 : 20) werde weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat verändert.

Beim gelinden Erwärmen mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure erleide das Salz keine Schwärzung: empyreumatische Stoffe usw. —.

Cadmiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cd + 3H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Cd + 3H^2O$, bildet farblose, sehr leicht lösliche, monokline Kristalle.

Nickelacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ni + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Ni + 4H^2O$, kristallisiert in monoklinen, an der Luft verwitternden, grünen Kristallen, die in 6 Tln. Wasser löslich sind.

Kobaltacetat: $(C^2H^3O^2)^2Co + 4H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Co + 4H^2O$, bildet zerfließliche, violette, monokline Kristalle.

Eisenoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Fe + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Fe + 4H^2O$ (Ferroacetat), wird in sehr unbeständigen, grünlichen, monoklinen Kristallen erhalten, wenn man metallisches Eisen in Essigsäure löst und die hierbei resultierende Flüssigkeit bei Luftabschluß verdunstet. In Lösung nimmt das Salz leicht Sauerstoff auf und wirkt infolgedessen als Reduktionsmittel. Eine Lösung von Eisen in Holzessig findet unter den Namen „Schwarzbeize, holzsaures Eisen, Eisenbeize“ Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei.

Eisenoxydacetat.

(Ferriacetat.)

Das neutrale Eisenoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^3Fe$ oder $(CH^3—CO.O)^3Fe$, ist eine sehr unbeständige, zur Bildung basischer Salze neigende Verbindung, welche infolgedessen im reinen Zustande nur wenig bekannt ist. Dasselbe wird erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer äquivalenten Menge Essigsäure. Verdunstet man die hierbei entstehende tief rotbraune, kaum ionisierte (vgl. S. 428) Lösung bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt neutrales Eisenoxydacetat als eine schwarzbraune, in Wasser und Alkohol lösliche, sirupförmige Masse zurück. Die wässerige Lösung des neutralen Ferriacetats läßt sich zum Kochen erhitzen, ohne daß eine Ausscheidung von Basisch-Ferriacetat erfolgt; letztere tritt jedoch ein bei längerer Aufbewahrung derselben oder auf Zusatz von Alkaliacetat oder von anderen Salzen.

Trockenes Eisenhydroxyd löst sich nicht in Essigsäure.

Aus der rotbraunen Lösung, welche beim Vermischen der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit essigsauren Salzen entsteht, läßt sich selbst beim vorsichtigsten Verdunsten kein neutrales Eisenoxydacetat, sondern nur basisches Salz erhalten.

Mit Eisenoxydnitrat und mit Eisenchlorid liefert das neutrale Eisenoxydacetat rotbraun gefärbte, kristallisierbare Doppelsalze. Letztere entstehen beim Auflösen von Eisenhydroxyd in einem Gemische von Essigsäure und Salpetersäure, bzw. Salzsäure. Diese Doppelsalze können aufgefaßt werden als Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, in dem die Wasserstoffatome zum Teil durch Acetyl: C^2H^3O, zum Teil durch Nitroxyl: NO^2, bzw. eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt sind, z. B.:

$$Fe\begin{cases}(O.NO^2)^2\\(O.C^2H^3O)\end{cases} + 4H^2O; \qquad Fe\begin{cases}(O.NO^2)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases} + 3H^2O;$$

$$2Fe\begin{cases}Cl\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases} + 3H^2O.$$

Ein Basisch-Eisenoxydacetat von der Formel $Fe\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$ ist in dem offizinellen *Liquor ferri acetici* (siehe unten) enthalten und kann hieraus durch Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur (unter 70°) in Gestalt einer rotbraunen, in Wasser und in Alkohol löslichen, amorphen Masse erhalten werden. Basisch-Eisenoxydacetate von nicht näher bekannter Zusammensetzung entstehen ferner, wenn der verdünnte offizinelle *Liquor ferri acetici* der Luft ausgesetzt wird, oder wenn man denselben im verdünnten Zustande zum Kochen erhitzt.

Diese Basisch-Eisenoxydacetate sind zu betrachten als Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, in welchem die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nur teilweise durch das einwertige Radikal Acetyl: C^2H^3O oder $CH^3—CO$, ersetzt sind, während das neutrale Eisenoxydacetat sich von dem Eisenhydroxyd durch Ersatz sämtlicher Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, ableitet, z. B.:

$Fe(OH)^3$ $\quad$ $Fe(O.C^2H^3O)^3$ $\quad$ $Fe\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$ $\quad$ $Fe\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)\end{cases}$

Neutrales Eisenoxydacetat $\quad$ Basische Eisenoxydacetate.

Anwendung. Lösungen von Eisenoxydacetat werden vielfach als Mordants für Schwarz-, Braun- und Blaufärberei (letztere mit Blutlaugensalz) angewendet und hierzu aus Ferrisulfat und Bleiacetat bereitet. Auch gemischte Lösungen von Eisenoxydul- und Eisenoxydacetat, durch Lösen von Eisendrehspänen in Holzessigsäure bei Luftzutritt bereitet, dienen zu den gleichen Zwecken.

Liquor ferri acetici Pharmac. germ. Ed. III.

Syn.: *Liquor ferri subacetici*, essigsaure Eisenoxydlösung, Ferriacetatlösung, Basisch-Ferriacetatlösung.

Geschichtliches. Eine Vorschrift zur Darstellung der Auflösung des Eisenoxydacetats ist zuerst von Klaproth (1801) gegeben worden.

Darstellung. Das aus 100 Tln. Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282 durch Fällung mittels Salmiakgeist bereitete Eisenhydroxyd (vgl. I. anorgan. Teil, S. 844) werde durch Auswaschen mit Wasser vollständig von Chlorammonium befreit und alsdann in einem Tuche, unter zeitweiligem Umwenden, ausgepreßt. Das ausgepreßte Eisenhydroxyd bringe man in zerbröckeltem Zustande in eine verschließbare Flasche, übergieße es mit 80 Tln. 30proz. Essigsäure und stelle die Mischung, unter zeit-

weiligem Umschütteln, so lange an einem kühlen Orte beiseite, bis das Eisenhydroxyd vollständig gelöst ist. Die schließlich erzielte rotbraune Lösung werde filtriert und mit Wasser bis zum spez. Gew. 1,087 bis 1,091 verdünnt.

Behufs Erzielung eines haltbaren *Liquor ferri acetici* ist es erforderlich, daß das angewandte Eisenhydroxyd vollständig frei sei von Basisch-Eisenchlorid (Eisenoxychlorid), bzw. von Basisch-Ferrisulfat (falls es aus Ferrisulfat dargestellt sein sollte) (vgl. I. anorgan. Teil, S. 844), sowie von Ammoniumsalzen, da hierdurch die Haltbarkeit wesentlich beeinflußt wird. Ferner ist es nötig, das Eisenhydroxyd vor der Auflösung durch gleichmäßiges Auspressen genügend zu entwässern, da anderenfalls nicht die erforderliche Konzentration des Liquors erzielt werden würde. Schließlich nehme man das Auflösen des Eisenhydroxyds in verdünnter Essigsäure in der Kälte vor, da bei Anwendung von Wärme leicht eine Abscheidung unlöslicher Ferriacetate stattfindet.

Die Lösung des frisch gefällten Eisenhydroxyds, in der nach obiger Vorschrift zur Anwendung kommenden Essigsäuremenge, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Fe(OH)^3 + 2\,C^2H^4O^2 = Fe\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases} + 2\,H^2O.$$

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete *Liquor ferri acetici* ist eine tief dunkelrotbraune, schwach nach Essigsäure riechende, herbe schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,087 bis 1,091, welche ihre intensive Färbung dem Umstande verdankt, daß das gelöste Basisch-Ferriacetat nur sehr wenig ionisiert ist. Dieses spez. Gew. entspricht einem Gehalte von 5 Proz. metallischem Eisen: Fe, oder 9,55 Proz. Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, oder 7,14 Proz. Eisenoxyd: Fe^2O^3, oder 17,05 Proz. Basisch-Ferriacetat: $Fe\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$. Mit Wasser und mit Alkohol ist der *Liquor ferri acetici* in der Kälte klar mischbar; erwärmt man aber die Mischung zum Kochen, so findet allmählich eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Eisenoxyd statt. Letztere vollzieht sich auch beim Erhitzen des unverdünnten Liquors, ebenso bei längerem Stehen desselben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in verdünntem Zustande und bei Anwesenheit anorganischer und organischer Salze.

Wie bereits oben erwähnt, bleibt bei dem Verdunsten des *Liquor ferri acetici* bei möglichst niedriger Temperatur ein rotbrauner, amorpher Rückstand, welcher in Wasser und in Alkohol wieder mit rotbrauner Farbe löslich ist. Dieses amorphe Pulver, welches gelegentlich als *Ferrum aceticum siccum* arzneiliche Anwendung findet, läßt sich in gut verschlossenen Gefäßen ohne Veränderung aufbewahren. Seiner Zusammensetzung nach dürfte dasselbe im wesentlichen ebenfalls der Formel $Fe\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$ entsprechen.

Streicht man den bei mäßiger Temperatur bis zur Sirupskonsistenz verdunsteten *Liquor ferri acetici* in dünner Schicht auf Glasplatten und bewirkt alsdann die vollständige Austrocknung, so resultiert das *Ferrum aceticum siccum* in rotbraunen, durchsichtigen Lamellen (Blätterpräparat). Ein Teil

des trockenen Basisch-Ferriacetats entspricht dem Eisengehalte nach etwa 6,4 Tln. des *Liquor ferri acetici* vom spez. Gew. 1,087 bis 1,091.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure führen das Basisch-Ferriacetat in die entsprechenden Eisenoxydsalze über, infolgedessen geht die tief rotbraune Farbe des Ferriacetats allmählich in die gelbe der letzteren Salze über. Phosphorsäure bewirkt zunächst eine Fällung von Eisenoxydphosphat, welches sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Ätzende und kohlensaure Alkalien scheiden aus der Lösung des Basisch-Ferriacetats alles Eisen als Eisenhydroxyd aus. Gegen Blutlaugensalz, Schwefelammonium und gegen Gerbsäure verhält sich das Ferriacetat wie die anorganischen Eisenoxydsalze.

Fügt man zu dem mit 300 bis 400 Tln. Wasser verdünnten, normal bereiteten *Liquor ferri acetici* einige Tropfen Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung, so findet zum Unterschiede von den anorganischen Eisenoxydsalzen keine Rotfärbung durch gebildetes Eisenrhodanid statt, letztere tritt dagegen sofort ein, sobald man der Flüssigkeit eine sehr geringe Menge Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzt. Auch aus jodsäurefreiem Jodkalium vermag die verdünnte Ferriacetatlösung, entgegen den anorganischen Eisenoxydsalzen, kein Jod abzuscheiden. Stärkekleister verursacht daher in einem derartigen Gemische keine Blaufärbung, dieselbe tritt jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit ein, sobald man der Mischung eine Spur obiger Mineralsäuren zusetzt. Dies Verhalten der verdünnten Lösung des Basisch-Ferriacetats, welches durch den geringen Gehalt der Lösung an Ferriionen $Fe^{\cdots}$ bedingt wird, kann bei Abwesenheit von anorganischen Eisenoxydsalzen zum Nachweise freier Mineralsäuren dienen.

Der *Liquor ferri acetici* werde in wohlverschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht und Staub, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri acetici* ergibt sich zunächst durch das spez. Gew. 1,087 bis 1,091 und das Äußere. Derselbe sei vollkommen klar, setze in der Ruhe nichts ab und zeige kein Opalisieren: unlösliches Basisch-Ferriacetat —.

Der mit Wasser verdünnte Liquor (1 : 5) liefere nach dem Vermischen mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion ein Filtrat, welches weder durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird: Kupfer, Zink —, noch, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Baryumnitrat: schwefelsaures Salz — und durch Silbernitrat: Chlorverbindungen —, eine Veränderung erleidet. Ein anderer Teil dieses ammoniakalischen Filtrates hinterlasse nach dem Eindampfen und Verjagen des Ammoniaksalzes durch schwaches Glühen keinen wägbaren Rückstand: Alkalisalze usw. —.

5 ccm Liquor, mit 10 ccm Normal-Kalilauge vermischt, liefere nach dem Absetzen ein farbloses Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch Ferrocyankaliumlösung nicht verändert wird.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(55{,}9\ Fe)}{Fe(OH)(O\,.\,C^2H^3O)^2} + 2\,KOH = Fe(OH)^3 + \underset{(112{,}2)}{2\,C^2H^3KO^2}$$

fällen 10 ccm Normal-Kalilauge (= 0,561 g KOH) 0,2795 g Fe, während 5 ccm = 5,45 g des normal zusammengesetzten Liquors nur 0,2725 g Fe enthalten. Würde jedoch bei der Darstellung des *Liquor ferri acetici* mehr Essigsäure angewendet sein, als es nach obiger Vorschrift der Fall sein soll, so würden jene 10 ccm Normal-Kalilauge zur Fällung des Eisens nicht ausreichen und daher letzteres noch in dem Filtrate enthalten sein.

Der richtige Gehalt des offizinellen Präparates an Eisen (5 Proz. Fe = 7,14 Proc. Fe^2O^3) ergibt sich einesteils durch das spez. Gew., anderenteils durch die Bestimmung desselben auf maßanalytischem Wege. Zu diesem Zwecke messe man 2 ccm des Liquor ab, bringe diese Menge in einen Erlenmeyerschen Kolben, füge 1 bis 2 g Salzsäure und nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe 1 bis 1,5 g Jodkalium und 10 ccm Wasser zu. Hierauf lasse man die Mischung bedeckt eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriere schließlich das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vgl. I. anorg. Teil, S. 244):

$$Fe\begin{cases}(OH)\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases} + 3\,HCl = FeCl^3 + 2\,C^2H^4O^2 + H^2O$$
$$FeCl^3 + KJ = J + KCl + FeCl^2.$$

Wie S. 819 im I. anorgan. Teile erörtert ist, entspricht 1 ccm der zu obiger Titration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung 0,005 59 g Fe.

Angenommen, 2 ccm Liquor vom spez. Gew. 1,089 (= 2,178 g) hätten unter obigen Bedingungen 19 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würden dieselben $19 \times 0{,}005\,59 = 0{,}1062$ g Fe entsprechen, oder der Liquor würde 4,88 Proz. Fe enthalten:

$$2{,}178 : 0{,}1062 = 100 : x; \qquad x = 4{,}88.$$

Anwendung. Die offizinelle Eisenacetatlösung dient als solche, oder gemischt mit Alkohol und Essigäther, als *Tinctura ferri acetici aetherea* (8 Tle. *Liquor ferri acetici*, 1 Tl. Alkohol, 1 Tl. Essigäther) zu arzneilichen Zwecken.

Tinctura ferri acetici Rademacheri. (Rademachersche Eisentinktur.) Darstellung. 23 Tle. reinen Eisenoxydulsulfats[1]) werden mit 24 Tln. kristallisierten Bleiacetats innig verrieben, die breiförmige Masse alsdann in einem eisernen Kessel mit 48 Tln. Wasser und mit 96 Tln. Essig bis zum Aufkochen erhitzt, und schließlich nach dem Erkalten in einer Flasche mit 80 Tln. Alkohol versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Mischung ist hierauf unter zeitweiligem Umschütteln, lose verstopft, so lange an einem dunklen Orte beiseite zu setzen, bis sie eine rein rotbraune Farbe angenommen hat, und erst dann zu filtrieren.

Durch Wechselwirkung von Eisenoxydulsulfat und Bleiacetat entsteht zunächst (a) Eisenoxydulacetat, welches allmählich durch Aufnahme von Sauerstoff (b) in basisches Eisenoxydacetat und dieses weiter unter Mitwirkung der vorhandenen freien Essigsäure (c) in neutrales Eisenoxydacetat übergeht. Die fertige Tinktur enthält daher neben etwas Eisensulfat im wesentlichen neutrales Eisenoxydacetat. Nachstehende Gleichungen mögen die einzelnen Vorgänge illustrieren:

$$\text{a)}\ \underset{(277{,}9)}{(FeSO^4 + 7\,H^2O)} + \underset{(378{,}9)}{[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O]} = (C^2H^3O^2)^2Fe + PbSO^4 + 10\,H^2O$$

[1]) 20 Tle. $FeSO^4 + 7\,H^2O$ sind schon mehr als ausreichend zur Zersetzung von 24 Tln. $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$.

b) $$2\,(C^2H^3O^2)^2Fe + H^2O + O = 2\,Fe\begin{cases}(OH)\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases}$$

c) $$Fe\begin{cases}(OH)\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases} + C^2H^4O^2 = Fe(O\,.\,C^2H^3O)^3 + H^2O.$$

Der Eisengehalt der Rademacherschen Eisentinktur ist kein konstanter, da der theoretische Eisengehalt (etwa 2,6 Proz. Fe^2O^3) sich je nach der Stärke des Essigs, sowie je nach der Bereitungs- und Aufbewahrungsweise durch Ausscheidung unlöslicher, basischer Ferriacetate mehr oder weniger stark vermindert.

Eine konstanter zusammengesetzte, etwa 1,5 Proz. Fe^2O^3 enthaltende Tinktur kann leicht durch Vermischen von 6,4 Tln. *Liquor ferri acetici, Pharmac. germ. Ed. III.*, 2 Tln. 30prozentiger Essigsäure, 12 Tln. Wasser und 10 Tln. Alkohol bereitet werden.

Manganacetat: $(C^2H^3O^2)^2Mn + 4H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Mn + 4H^2O$, kristallisiert in rötlichen, luftbeständigen, monoklinen Tafeln, welche in 3 Tln. Wasser löslich sind. Das Manganacetat dient als „Manganbeize“ zum Braunfärben in der Färberei und Kattundruckerei.

Chromoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^3Cr + 5H^2O$, entsteht als ein graulila gefärbtes Pulver beim Verreiben von frisch gefälltem Chromhydroxyd mit einer berechneten Menge Eisessig. Die gleiche Verbindung ist in der gelblichgrünen Lösung enthalten, die durch Umsetzung von violetter Chromisulfatlösung mit Baryumacetatlösung erhalten wird. Nach Verlauf von mehreren Stunden nimmt diese Lösung eine violette Färbung an, infolge Bildung komplexer Ionen von Chromoessigsäure (Recoura). Beim Kochen tritt eine intensiv grüne Färbung ein.

Chromoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cr$, siehe I. anorgan. Teil. S. 901.

Aluminiumacetat.

(Essigsaures Aluminium, essigsaure Tonerde.)

Neutrales Aluminiumacetat von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^3Al$ oder $(CH^3—CO\,.\,O)^3Al$ oder $Al(O\,.\,C^2H^3O)^3$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Letztere wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat mit Baryumacetat, oder durch Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in einer entsprechenden Menge Essigsäure. Verdunstet man die wässerige Lösung des neutralen Aluminiumacetats, so findet eine Abspaltung von Essigsäure und Bildung basischer Salze statt, deren Natur und Zusammensetzung verschieden ist, je nach der Temperatur, welche bei dem Verdampfen innegehalten wurde. Findet die Verdunstung unterhalb 38° statt, so verbleibt ein gummiartiger, zu einem weißen Pulver zerreiblicher, in Wasser löslicher Rückstand von adstringierendem Geschmacke, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $Al\begin{cases}(OH)\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases}$ entspricht. Erhitzt man die Lösung des neutralen Aluminiumacetats zum Kochen oder dampft dieselbe auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches basisches Salz, vielleicht $Al\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)\end{cases}$ als ein weißer, voluminöser Niederschlag aus: Licetin.

Auf dieser leichten Zersetzbarkeit der Lösung des neutralen Aluminiumacetats beruht die Anwendung desselben als Beize in der

Baumwollenfärberei und Zeugdruckerei — Rotbeize[1]) —, sowie die Benutzung zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben usw. Zu diesen Zwecken imprägniert man die betreffenden Zeuge mit einer Lösung des Aluminiumacetats, welche durch Zersetzung von Alaun mit Blei-, Calcium- oder Natriumacetat bereitet wird, trocknet dieselben unter Anwendung von Wärme und bewirkt so eine Abscheidung von basischem Aluminiumacetat in der Zeugfaser.

Auch zu arzneilichen Zwecken findet nur eine wässerige Lösung des Aluminiumacetats von verschiedener Konzentration und von größerer oder geringerer Reinheit als *Liquor aluminii acetici* als Antisepticum Verwendung.

Liquor aluminii acetici.

Syn.: *Alumina acetica soluta, Liquor aluminae aceticae.*

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des neutralen Aluminiumacetats ist durch Burow in den Arzneischatz eingeführt worden. Der *Liquor aluminii acetici Pharmac. germ. Ed. IV.*, besteht aus einer Lösung von Basisch-Aluminiumacetat: $Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$.

I. *Liquor aluminii acetici Pharmac. germ. Ed. IV.*

Darstellung. a) 300 Tle. kristallisierten, säurefreien Aluminiumsulfats: $Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O$, werden in 800 Tln. Wasser gelöst, die Lösung mit 360 Tln. Essigsäure von 30 Proz. versetzt und in dieselbe (in einem geräumigen Gefäße) allmählich 135 Tle. reinen Calciumcarbonats: $CaCO^3$, welches mit 200 Tln. Wasser angerieben ist, eingetragen. Die Mischung bleibe hierauf bei gewöhnlicher Temperatur, unter wiederholtem Umrühren, 24 Stunden (besser mehrere Tage) stehen, werde sodann koliert, der aus Calciumsulfat: $CaSO^4$, bestehende Bodensatz ohne Auswaschen abgepreßt und die Flüssigkeit schließlich filtriert. Bei Darstellung größerer Mengen des Liquors empfiehlt es sich, das Aluminiumsulfat in Form des technischen, jedoch möglichst säurefreien (vgl. I. anorgan. Teil, S. 934) Präparates[2]), das Calciumcarbonat in Gestalt von fein gepulvertem karrarischem (möglichst von Magnesiumcarbonat freiem) Marmor anzuwenden:

$$\underset{\substack{(666,2)\\300}}{[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]} + \underset{\substack{(300,3)\\135}}{3\,CaCO^3} = \underset{\substack{(156,2)\\70}}{2\,Al(OH)^3} + 3\,CaSO^4 + 3\,CO^2 + 15\,H^2O$$

$$\underset{\substack{(156,2)\\70}}{2\,Al(OH)^3} + \underset{\substack{(240 = 800\text{ v. }30\text{ Proz.})\\360\text{ v. }30\text{ Proz.}}}{4\,C^2H^4O^2} = \underset{(324,2)\\146}{2\,Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}} + 4\,H^2O.$$

b) 150 Tle. trockenen, käuflichen Basisch-Aluminiumacetats (s. unten) werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln in 810 Tln. Wasser und 40 Tln. Essigsäure von 30 Proz. gelöst und die Lösung nach dem Absetzen filtriert.

---

[1]) Nach der roten Färbung, welche Aluminiumacetatlösung namentlich mit Farbflechten liefert.

[2]) Bei dem wechselnden Wassergehalte des käuflichen Aluminiumsulfats wende man 1100 Tle. einer Lösung desselben vom spez. Gew. 1,151 bis 1,152, entsprechend 27,2 Proz. $Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O$ an.

II. *Liquor aluminii acetici neutralis.*

Eine Lösung von 67 Tln. kristallisierten, säurefreien Aluminiumsulfats: $Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O$, in 180 Tln. kalten Wassers (entsprechend einem spez. Gew. von 1,151) werde unter Umrühren in eine Lösung von 76,5 Tln. zuvor getrockneten Baryumacetats: $(C^2H^3O^2)^2Ba$ in 150 Tln. kalten Wassers gegossen und nach dem vollständigen Absetzen filtriert:

$$\underset{(666,2)}{[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]} + \underset{(766,2)}{3\,(C^2H^3O^2)^2Ba} = 3\,BaSO^4 + 18\,H^2O + \underset{(408,2)}{2\,(C^2H^3O^2)^3Al}.$$

Die hierdurch resultierende Lösung enthält 10 Proz. Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^3Al$.

Zum äußerlichen Gebrauche läßt sich eine etwas verdünntere, durch Kaliumacetat verunreinigte Lösung des Aluminiumacetats auch in folgender Weise bereiten:

a) In eine Lösung von 95 Tln. Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$, in 700 Tln. kalten Wassers trage man unter Umrühren 102 Tle. zuvor getrockneten, fein gepulverten Baryumacetats: $(C^2H^3O^2)^2Ba$, ein und filtriere die Mischung nach dem vollständigen Absetzen:

$$\underset{(948,4)}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O]} + \underset{(1021,6)}{4\,(C^2H^3O^2)^2Ba} = \underset{(408,2)}{2\,(C^2H^3O^2)^3Al} + 2\,C^2H^3KO^2 + 4\,BaSO^4 + 24\,H^2O.$$

Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthält neben nahezu 2,4 Proz. Kaliumacetat 5 Proz. Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^3Al$.

b) In eine Lösung von 95 Tln. Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ in 700 Tln. kalten Wassers werden unter Umrühren 151 Tle. kristallisierten, fein gepulverten Bleiacetats: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$ eingetragen, die Mischung einige Zeit an einem möglichst kühlen Orte beiseite gestellt und alsdann filtriert:

$$\underset{(948,4)}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O]} + \underset{(1515,6)}{4\,[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O]} = \underset{(408,2)}{2\,(C^2H^3O^2)^3Al} + 2\,C^2H^3KO^2 + 4\,PbSO^4 + 36\,H^2O.$$

Eine derartige Lösung enthält etwa 5 Proz. Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^3Al$. Außer Kaliumacetat (etwa 2,4 Proz.) finden sich in derselben noch kleine, die Anwendung zu äußerlichen Zwecken kaum beeinträchtigende Mengen Bleisulfat, welche bei dieser Darstellungsmethode in Lösung bleiben.

In einfacherer Weise, als durch Schwefelwasserstoff, lassen sich die kleinen Mengen von schwefelsaurem Blei, welche bei Anwendung von Bleiacetat in dem *Liquor aluminii acetici* verbleiben, durch Zusatz einer entsprechend kleinen Menge von Schwefelbaryum- oder Schwefelcalcium- oder auch von Schwefelkaliumlösung leicht entfernen.

Wendet man an Stelle von 95 Tln. Kaliumalaun 67 Tle. kristallisierten, säurefreien Aluminiumsulfats an, so kann auch nach der Vorschrift II a oder b eine Lösung von nahezu reinem Aluminiumacetat erzielt werden, deren Konzentration durch Verminderung des zur Lösung angewendeten Wassers nach Belieben [bis etwa zu einem Gehalt von 20 Proz. $(C^2H^3O^2)^3Al$] gesteigert werden kann.

Der nach Vorschrift I und II dargestellte *Liquor aluminii acetici* ist eine klare, farblose, sauer reagierende, geruchlose, oder schwach nach Essigsäure riechende, adstringierend schmeckende Flüssigkeit von antiseptischer Wirkung. Beim längeren Erwärmen und noch mehr beim Aufkochen tritt Trübung oder Fällung ein von ausgeschiedenem basi-

schen Aluminiumacetat. Letzteres ist häufig auch bei langem Aufbewahren der Fall. Auf Zusatz einer geringen Menge ($^1/_{50}$) von Kaliumsulfat, Chlornatrium, Natriumacetat und von anderen Salzen koaguliert die Aluminiumacetatlösung sehr leicht beim Erwärmen im Wasserbade, um sich beim Erkalten wieder zu klären.

Durch Eindampfen bei einer Temperatur unterhalb 38°, am geeignetsten im Vakuum, liefert der Liquor, gleichgültig ob nach I oder II bereitet, eine durchscheinende, leicht zerreibliche Masse von Basisch-Aluminiumacetat: $Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$, welche sich in Wasser, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure, wieder löst. Wird die Aluminiumacetatlösung bei höherer Temperatur zur Trockne gebracht, so löst sich der Verdampfungsrückstand nicht wieder in Wasser (vgl. oben).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich, außer durch obige Kennzeichen, durch folgende Merkmale:

Das spez. Gew. betrage 1,044 bis 1,048. Chlorbaryumlösung verursache nur eine geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; Schwefelwasserstoffwasser bewirke keine oder doch nur eine sehr geringe Braunfärbung: Blei —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse keine Trübung: Baryumsalz —. Mit dem zweifachen Volum Alkohol von 90 Proz. gemischt, trete nur eine Opalisierung ein. Ein Gemisch aus 1 ccm Aluminiumacetatlösung und 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. I. anorgan. Teil, S. 515) nehme nach Verlauf von einer Stunde kaum dunklere Färbung an: Arsen —.

Behufs Ermittelung des Gehaltes an Aluminiumacetat scheide man aus 10 g des zu prüfenden Präparates mittels Ammoniak das Aluminium als Hydroxyd ab und bringe letzteres als Aluminiumoxyd zur Wägung (vgl. I. anorgan. Teil, S. 924). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(102,2)}{Al^2O^3} : 2\,Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases} = \text{gefund. Menge } Al^2O^3 : x;$$
$$\qquad\qquad\quad (324,2)$$

bzw.:

$$\underset{(102,2)}{Al^2O^3} : \underset{(408,2)}{2(C^2H^3O^2)^3Al} = \text{gefund. Menge } Al^2O^3 : x.$$

Etwa vorhandenes Blei- oder Baryumsalz ist vor der Fällung des Aluminiums, durch Schwefelwasserstoff, bzw. durch verdünnte Schwefelsäure, erst zu entfernen.

Die *Pharmac. germ. Ed. IV.* verlangt einen Gehalt von 7,5 bis 8 Proz. Basisch-Aluminiumacetat: $Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$, bzw. von 2,3 bis 2,6 Proz. Al^2O^3.

Die Anwesenheit von Kaliumacetat würde sich durch das Verbleiben eines beträchtlichen, feuerbeständigen Rückstandes zu erkennen geben, wenn man das Filtrat von dem in obiger Weise abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd eindampft und das Zurückbleibende schwach glüht.

Werden 10 ccm *Liquor aluminii acetici* mit 20 ccm Normalkalilauge und 20 ccm Wasser gemischt, so resultiere eine klare oder doch nur wenig opalisierende Flüssigkeit (größere Mengen von Kalk- und Magnesiumsalzen).

Der *Liquor aluminii acetici* werde in wohl verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Ein Zusatz von 0,25 Proz. Borsäure oder Weinsäure erhöht die Haltbarkeit.

$^1/_3$-Basisch-Aluminiumacetat: $Al\begin{cases}(OH)\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$, *Aluminium aceticum siccum*, resultiert, wie bereits erwähnt, beim Verdampfen von Aluminiumacetatlösung [auch durch Lösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (vgl. I. anorgan. Teil, S. 928 u. f.) in Essigsäure von 50 Proz. darstellbar] unterhalb 38° oder im Vakuum. Weißliche, durchscheinende Massen, die in Wasser, namentlich unter Zusatz von wenig Essigsäure, löslich sind.

Durch Zusammenbringen von $^1/_3$-Basisch-Aluminiumacetat in 25proz. Lösung mit einer äquivalenten Menge von Natriumacetat soll eine kristallisierbare, als Acetonal bezeichnete Doppelverbindung $[Al(OH)(O.C^2H^3O)^2 + C^2H^3NaO^2]$ entstehen, deren wässerige Lösung unbegrenzt haltbar ist. Die entsprechende Kaliumacetatverbindung wird als Alkasol bezeichnet. (Athenstädt). Mit letzterem Namen wird auch eine Doppelverbindung (?) von Aluminiumacetat und Kaliumsalicylat bezeichnet.

Als *Aluminium acetico-tartaricum*, Alsol, wird ein von Athenstädt dargestelltes Doppelsalz von Aluminiumacetat und Aluminiumtartrat als Antisepticum angewendet. 5 Tle. trockenen $^1/_3$-Basisch-Aluminiumacetats werden zur Darstellung dieses Präparates mit Hilfe von 2 Tln. Weinsäure in Wasser gelöst, oder 100 Tle. frisch bereiteten *Liquor aluminii acetici Pharmac. germ. IV.* mit $3^1/_2$ Tln. Weinsäure versetzt[1]) und die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zum dicken Sirup eingedampft, letzterer auf Tellern ausgestrichen und bei mäßiger Wärme (etwa 30°) ausgetrocknet. Farblose, glänzende, durchscheinende, schwach nach Essigsäure riechende, amorphe Massen, die sich, frisch bereitet, leicht in Wasser zu einer sauer reagierenden, adstringierend schmeckenden Flüssigkeit lösen. Das längere Zeit aufbewahrte Präparat löst sich jedoch nur langsam in kaltem Wasser auf. Nach Fresenius enthält das Präparat 23,67 Proz. Al^2O^3, 18,18 Proz. H^2O, 30,77 Proz. $(C^2H^3O)^2O$: Essigsäureanhydrid, und 27,17 Proz. $C^4H^4O^5$: Weinsäureanhydrid.

Uranoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2[UO^2] + 3H^2O$ (Uraniacetat). Zur Darstellung des Uranoxydacetats erhitzt man zunächst Uranoxydnitrat so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen und löst alsdann das zurückbleibende, mit etwas basischem Uranoxydnitrat verunreinigte Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, in heißer 30prozentiger Essigsäure. Die so erzielte gelbe Lösung ist hierauf zu filtrieren und zur Kristallisation einzudampfen, wobei das noch beigemengte Uranoxydnitrat in der Mutterlauge verbleibt.

Das Uranoxydacetat scheidet sich beim Abkühlen seiner verdünnten Lösung in gelben Quadratoktaedern ab, welche 3 Mol. Kristallwasser enthalten: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$. Aus der heißen, konzentrierten, namentlich sehr sauren Lösung scheidet sich das Salz auch mit 2 Mol. Kristallwasser: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 2H^2O$, in gelben, rhombischen Säulen aus.

Im Lichte und bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, erleidet die wässerige Lösung des Uranoxydacetats eine teilweise Zersetzung. Mit den essigsauren Salzen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums liefert das Uranoxydacetat kristallisierbare Doppelsalze.

Das Uranoxydacetat diente früher zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

---

[1]) Eine derartige Lösung wird als *Liquor Aluminii acetico-tartarici* als Antisepticum angewendet. Dieselbe besitzt ein spez. Gew. von 1,053 bis 1,056, entsprechend einem Gehalt von etwa 10 Proz. Aluminiumacetotartrats: $Al^2(O.C^2H^3O)^4(O^2C^4H^4O^4)$.

Kupferacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2Cu + H^2O$.

Molekulargewicht: 199,6 (*199,65 O = 16*).

[In 100 Tln., C: 24,04; H: 3,03; O: 32,06; Cu: 31,85; H^2O: 9,02] oder [$(C^2H^3O^2)^2Cu$: 90,98; H^2O: 9,02.]

Syn.: *Cuprum aceticum. Aerugo crystallisata*, neutrales essigsaures Kupfer, neutrales essigsaures Kupferoxyd, neutrales Kupferacetat, Cupriacetat, kristallisierter Grünspan.

Geschichtliches. Das neutrale Kupferacetat scheint zuerst von Basilius Valentinus (im 15. Jahrh.) bereitet zu sein. Später erhielt dasselbe zur Verheimlichung der Bereitungsweise von den Fabrikanten den Namen „destillierter Grünspan".

Das neutrale Kupferacetat wird erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat oder von Grünspan in verdünnter Essigsäure, sowie durch Wechselwirkung von Kupfersulfat mit Blei- oder Baryumacetat.

Darstellung. 1 Tl. fein zerriebener Grünspan werde mit 5 Tln. Wasser und 1 Tl. Essigsäure von 30 Proz. zum Kochen erhitzt und alsdann der Mischung so viel 30prozentige Essigsäure zugesetzt, daß eine nahezu vollständige Lösung des basischen Salzes erfolgt. Hierauf filtriere man die Flüssigkeit heiß und stelle sie zur Kristallisation beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können, nach Zusatz von etwas 30prozentiger Essigsäure, durch Eindampfen bei mäßiger Wärme weitere Kristallisationen erzeugt werden. Auch durch Lösen von 2 Tln. Basisch-Kupfercarbonat in einem erwärmten Gemisch von 4 Tln. Essigsäure von 30 Proz. und 8 Tln. Wasser läßt sich das Kupferacetat gewinnen.

Eigenschaften. Das neutrale Kupferacetat kristallisiert in dunkelblaugrünen, monoklinen Kristallen vom spez. Gew. 1,914. An der Luft verwittern dieselben oberflächlich und überziehen sich infolgedessen mit einer blaugrünen, pulverigen Schicht. Über Schwefelsäure verliert das Kupferacetat kaum an Gewicht; bei 100° gibt es unter Grünfärbung sein Kristallwasser allmählich vollständig ab, erleidet jedoch bei langem Erhitzen eine teilweise Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Kupferacetat in 14 bis 15 Tln., bei 100° in 5 Tln. Wasser zu einer blaugrünen, ekelhaft metallisch schmeckenden, giftigen Flüssigkeit. Auch in Alkohol ist das Salz löslich, namentlich bei Zusatz einer geringen Menge verdünnter Essigsäure.

Erhitzt man das Kupferacetat, so geht zwischen 240 und 260° kupferhaltige Essigsäure — früher Kupferspiritus genannt — über, während als Rückstand Basisch-Kupferacetat verbleibt. Bei etwas höherer Temperatur (270°) treten weiße Dämpfe auf, die sich in Gestalt lockerer, weißer Flocken verdichten. Letztere bestehen aus Kupferoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu^2$ (Cuproacetat). Über 300° findet vollständige Zersetzung des Kupferacetats statt, indem Aceton, Kohlensäureanhydrid und andere Gase entweichen, während ein Gemenge aus Kupfer, Kupferoxydul und Kohle als Rückstand bleibt.

Erhitzt man die Kristalle des Kupferacetats auf dem Platinbleche, so entzünden sich die entweichenden Dämpfe und verbrennen mit grün gesäumter Flamme.

Kocht man eine verdünnte Lösung des Kupferacetats längere Zeit, so entweicht Essigsäure und es scheiden sich allmählich hellblaue, mikro-

skopische Nadeln von Zweifach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$, aus, welche schließlich jedoch weiter in Kupferoxyd und Essigsäure zerlegt werden. Ist die wässerige Lösung des Kupferacetats nicht allzu stark verdünnt, so läßt sie sich im Wasserbade ohne merkliche Zersetzung, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, konzentrieren.

Setzt man eine gesättigte, etwas freie Essigsäure enthaltende wässerige Lösung des Kupferacetats der Einwirkung der Kälte aus, so findet eine Abscheidung großer, rhombischer Kristalle statt von der Farbe des Kupfervitriols, deren Zusammensetzung der Formel $(C^2H^3O^2)^2Cu + 5H^2O$ entspricht. Letzteres Salz besitzt jedoch nur eine geringe Beständigkeit, indem es schon bei 30 bis 35° unter Abgabe von Wasser zu einem feuchten Kristallpulver des gewöhnlichen Kupferacetats zerfällt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Kupferacetat in alkoholischem Ammoniak resultieren violett gefärbte Kristalle von Kupferacetatammoniak: $(C^2H^3O^2)^2Cu + 2NH^3$.

Prüfung. Das neutrale Kupferacetat löse sich vollständig in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung zu einer tiefblauen, auch bei längerem Stehen nichts absetzenden Flüssigkeit auf: Eisen-, Aluminium-, Kalksalze —. Zur Konstatierung der Abwesenheit von Zink-, Magnesium- und Alkalisalzen fälle man zunächst das Kupfer aus der wässerigen, 1:20 bereiteten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des zu prüfenden Salzes mit Schwefelwasserstoff aus und filtriere das abgeschiedene Schwefelkupfer ab. Das so gewonnene schwefelwasserstoffhaltige Filtrat erleide alsdann durch Zusatz von Ammoniak keine Veränderung: Eisen-, Zinksalz —, ebensowenig hinterlasse dasselbe einen wägbaren Verdampfungsrückstand: Magnesium-, Alkalisalze usw.

Die unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure bereitete wässerige Lösung des Kupferacetats (1:20) werde weder durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung: Chlormetalle —, noch durch Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, noch durch Vermischen mit dem drei- bis vierfachen Volum verdünnter Schwefelsäure: Blei — getrübt.

Anwendung. Das neutrale Kupferacetat findet unter dem Namen „destillierter Grünspan“ Verwendung in der Färberei und Druckerei, sowie zur Herstellung von Kupferfarben. Eine verdünnte, schwach alkoholische Lösung des neutralen Kupferacetats dient bisweilen noch unter dem Namen „*Tinctura cupri acetici Rademacheri*“ als Arzneimittel.

Tinctura cupri acetici Rademacheri. Darstellung. 12 Tle. kristallisierten, reinen Kupfersulfats: $CuSO^4 + 5H^2O$, reibe man mit 15 Tln. kristallisierten Bleiacetats: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$ zu einem gleichmäßigen Brei, erhitze letzteren mit 68 Tln. destillierten Wassers bis zum Kochen, lasse alsdann die Mischung erkalten und füge hierauf noch 52 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu:

$$\underset{(249{,}6)}{[CuSO^4 + 5H^2O]} + \underset{(378{,}9)}{[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]} = \underset{(199{,}6)}{[(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O]} + PbSO^4 + 7H^2O.$$

Nachdem die Flüssigkeit, unter zeitweiligem Umschütteln, vier Wochen gestanden hat, werde dieselbe filtriert.

Die Rademachersche *Tinctura cupri acetici* ist eine blau gefärbte Flüssigkeit, welche, einschließlich etwas Kupfersulfat, der Theorie nach etwa 7,2 Proz. Kupferacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$, enthalten müßte, in Wirklichkeit davon aber weniger enthält, da bei der Bereitung und Auf-

bewahrung meist eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Kupfer erfolgt, und so der Kupfergehalt zu einem sehr schwankenden wird.

In einfacherer Weise dürfte die *Tinctura cupri acetici* zu bereiten sein durch Auflösen einer genau normierten Menge neutralen Kupferacetats in einem Gemische von wenig 30 prozentiger Essigsäure mit Wasser und Alkohol von 90 bis 91 Proz. Nach Schacht geschieht die Bereitung der *Tinctura cupri acetici* durch Auflösung von 1 Tl. kristallisierten neutralen Kupferacetats in einem Gemische aus 1 Tl. 30 prozentiger Essigsäure und 55 Tln. Wasser, und Mischen dieser Lösung mit 23 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz.

Basisch-Kupferacetat.

Das Kupferacetat liefert, ähnlich wie das Bleiacetat, mehrere basische Salze, welche zum Teil in dem sogenannten Grünspan enthalten sind, zum Teil daraus erzeugt werden können. Solche basisch essigsaure Kupfersalze entstehen beim Auflösen von Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat in einer zur Neutralisation ungenügenden Essigsäuremenge. Sie werden ferner gebildet bei Berührung von Kupfer mit Essigsäure unter Zutritt der Luft, sowie beim Auflösen von Kupferhydroxyd in der wässerigen Lösung des neutralen Kupferacetats.

Von den basisch essigsauren Kupfersalzen sind näher bekannt:

$2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O$: Halb-basisch-Kupferacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O$: Einfach-basisch-Kupferacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O$: Zweifach-basisch-Kupferacetat.

Von diesen drei basischen Salzen ist das Halb-basisch-Kupferacetat wahrscheinlich nur eine Molekularverbindung gleicher Moleküle neutralen Kupferacetats und Einfach-basisch-Kupferacetats: $[(C^2H^3O^2)^2Cu] + [(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$. Die Konstitution der anderen beiden Salze dürfte die folgende sein:

$$Cu<^{O\,.\,C^2H^3O}_{OH} + 2\tfrac{1}{2}H^2O$$

Einfach-basisch-Kupferacetat

$$\begin{array}{l} Cu<^{O\,.\,C^2H^3O}_{O} \\ Cu<^{O}_{O} \\ Cu<^{O}_{O\,.\,C^2H^3O} + 2H^2O \end{array}$$

Zweifach-basisch-Kupferacetat.

Das Einfach-basisch-Kupferacetat oder Halb-essigsaure Kupfer: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, bildet den hauptsächlichsten Bestandteil des blauen Grünspans, wogegen der grüne Grünspan aus einem Gemenge von Zweifach-basisch-Kupferacetat (Drittel-essigsaurem Kupfer): $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ mit Halb-basisch-Kupferacetat: $[2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, besteht.

Grünspan.

Syn.: *Aerugo, Viride aeris, Cuprum subaceticum, Cuprum aceticum basicum*, Spangrün, basisches Kupferacetat.

Geschichtliches. Der Grünspan wurde bereits im Altertum durch Zusammenbringen von Kupfer mit Weintrestern bereitet und teils zu arzneilichen Zwecken, teils als Farbe verwendet. Die Fabrikation des Grünspans in Montpellier datiert erst aus dem Anfange des 15. Jahrh.; seit dieser Zeit sind die Bezeichnungen „Grünspan und Spangrün", abgeleitet vielleicht von Spanischgrün, im Gebrauche.

Der Grünspan kommt im Handel in zwei durch Farbe und Zusammensetzung verschiedenen Sorten vor, nämlich als blauer und als grüner Grünspan.

a) Blauer Grünspan.

Darstellung. Der blaue oder französische Grünspan wird hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier bereitet, indem man Weintrester zunächst einige Tage sich selbst überläßt, um den darin enthaltenen Zucker durch die vorhandenen Fermente in Alkohol und diesen in Essigsäure überzuführen, und diese Trester alsdann mit Kupferblechen, welche mit Grünspanlösung bestrichen und wieder getrocknet sind, in innige Berührung bringt. Hat sich auf den Kupferblechen eine hinreichend starke Grünspanschicht gebildet, so kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan mit wenig Wasser, formt die Masse in Würfel oder Kugeln und läßt letztere an der Luft trocknen. Die von Grünspan befreiten Kupferbleche dienen dann von neuem zu dem gleichen Zwecke. Der blaue Grünspan kommt aus Montpellier in Kugeln ohne Umhüllung und in kugeligen Ballen in Ledersäcken in den Handel.

Eigenschaften. Der blaue Grünspan enthält, wie bereits oben erwähnt, als Hauptbestandteil Einfach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, neben kleinen Mengen anderer basischer Kupferacetate. Das Einfach-basisch-Kupferacetat bildet blaue Kristallschuppen oder Nadeln, welche zum Teil sich durch einen gewissen Glanz auszeichnen. Bei längerem Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 60°, verwittern die blauen Kristalle und nehmen infolgedessen eine grüne Farbe an.

Rührt man den fein zerteilten blauen Grünspan mit wenig kaltem oder mäßig erwärmtem Wasser an, so schwillt er zunächst durch Aufnahme von Wasser beträchtlich auf und zerfällt alsdann allmählich in ein blaues, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver von Zweifach-basisch-Kupferacetat, während Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht:

$$3\,[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O] = [(C^2H^3O^2)^2Cu + 2\,CuO + 2\,H^2O]$$

Einfach-basisch-Kupferacetat — Zweifach-basisch-Kupferacetat

$$+ [2\,(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6\,H^2O] + 10\,H^2O$$

Halb-basisch-Kupferacetat — Wasser.

Das Zweifach-basisch-Kupferacetat entsteht auch, wie bereits oben erwähnt, bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des neutralen Kupferacetats, sowie beim Digerieren der Lösung des letzteren mit Kupferhydroxyd. Dasselbe wird ferner gebildet, wenn man die heiße wässerige Lösung des neutralen Kupferacetats mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischt, bis der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich dann die Verbindung als voluminöser, blauer Niederschlag aus.

Kocht man das Zweifach-basisch-Kupferacetat mit Wasser, so gibt es allmählich den gesamten Gehalt an Essigsäure ab und verwandelt sich in braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man den fein zerteilten Grünspan direkt mit Wasser längere Zeit kocht.

Verdunstet man die blaugrüne Lösung, welche man bei der Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem oder mäßig erwärmtem Wasser erhält, bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt das gelöste Halb-basisch-Kupferacetat als blaugrüne, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Schuppen zurück. Beim Kochen dieser Lösung wird jedoch auch letzteres Salz in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$, zerlegt.

b) Grüner Grünspan.

Darstellung. Der grüne oder schwedische Grünspan wird in Schweden dargestellt, indem man Kupferplatten mit Zeuglappen schichtet,

die mit Essig getränkt sind. Ein Präparat von gleicher Farbe und Zusammensetzung wird auch in Grenoble durch Besprengen von Kupferplatten mit erwärmtem Essig gewonnen.

Eigenschaften. Der grüne Grünspan besteht aus einem Gemenge von wenig Zweifach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2\,CuO + 2\,H^2O]$, mit viel Halb-basisch-Kupferacetat: $[2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6\,H^2O]$. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser kann der grüne Grünspan in diese beiden Gemengteile zerlegt werden, indem hierbei das Zweifach-basisch-Kupferacetat als ein blaues Pulver ungelöst bleibt, während das Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht und durch vorsichtiges Verdunsten hieraus gewonnen werden kann (vgl. oben).

Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet auch der grüne Grünspan eine vollständige Zersetzung in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$.

Durch Erhitzen in einem trockenen Reagenzglase erleidet der blaue und der grüne Grünspan eine ähnliche Zersetzung wie das neutrale Kupferacetat (s. dort).

In Wasser lösen sich beide Grünspansorten nur teilweise auf, indem nur das bereits vorhandene (grüner Grünspan) oder infolge der Einwirkung des Wassers erst gebildete (blauer Grünspan) Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und verschiedene andere Säuren lösen den Grünspan, namentlich in der Wärme, leicht auf. Auch in überschüssigem Ammoniak und in Ammoniumcarbonatlösung löst sich derselbe, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, auf.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Grünspans ergibt sich zunächst durch die gleichmäßig grüne oder blaugrüne Farbe, sowie ferner durch die möglichst vollständige Löslichkeit, einesteils in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, anderenteils in überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Der hierbei verbleibende Rückstand betrage nicht mehr als 5 Proz.

Anwendung. Der blaue und der grüne Grünspan dienen als Malerfarbe, in der Färberei und Druckerei von Zeugen, sowie zur Herstellung von neutralem Kupferacetat, von Schweinfurter Grün und von anderen Kupferfarben.

Doppelsalze des Kupferacetats.

Das Kupferacetat vereinigt sich mit dem Kalium-, Ammonium- und Calciumacetat beim Vermischen der betreffenden Salzlösungen und Eindampfen des Gemenges zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen. Das Kupfer-Calciumacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + (C^2H^3O^2)^2Ca + 6\,H^2O]$, bildet z. B. schön blaue, durchsichtige, quadratische Kristalle. Zu diesen Doppelsalzen gehört auch das durch seine schön grüne Farbe, aber auch gleichzeitig durch seine Giftigkeit ausgezeichnete Schweinfurter Grün.

Schweinfurter Grün.

Syn.: Neuwiedergrün, Wienergrün, Kaisergrün, Papageigrün, Giftgrün usw.

Die Zusammensetzung und Darstellung des Schweinfurter Grüns war ursprünglich Fabrikgeheimnis, bis Liebig und später Braconnot die Bereitung desselben veröffentlichten. Das Schweinfurter Grün ist zu betrachten als eine Doppelverbindung von essigsaurem und metarsenigsaurem Kupfer, dessen Zusammensetzung meist der Formel: $(C^2H^3O^2)^2Cu + 3\,Cu(AsO^2)^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\(AsO^2)^3\end{matrix}\right\}Cu^2$ entspricht.

Darstellung. Das Schweinfurter Grün wird technisch gewonnen durch Kochen von fein gemahlenem Grünspan mit Arsenigsäureanhydrid und Essig, oder durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem Kupferacetat (aus Kupfersulfat- und Natrium- oder Calciumacetatlösung bereitet) mit Arsenigsäureanhydrid. Häufig geschieht die Bereitung des Schweinfurter Grüns auch in der Weise, daß man zunächst arsenigsaures Kupfer durch Wechselwirkung von Kupfersulfat und arsenigsaurem Natrium bereitet und dieses alsdann mit Essig kocht.

Das Schweinfurter Grün ist ein kristallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches, stark giftiges Pulver, welches bei längerem Kochen mit Wasser, unter Verlust von Essigsäure, sich braun färbt.

Über den Nachweis des Schweinfurter Grüns in Farben usw. s. I. anorgan. Teil, S. 404.

Quecksilberoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Hg^2$ oder $(CH^3-CO.O)^2Hg^2$.

Molekulargewicht: 518 (*518,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 9,27; H: 1,17; O: 12,35; Hg: 77,21.)

Syn.: *Hydrargyrum aceticum oxydulatum*, *Hydrargyrum aceticum*, essigsaures Quecksilberoxydul, Mercuroacetat.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydulacetat wurde zuerst von Proust (1804) im reinen Zustande dargestellt und von dem entsprechenden Quecksilberoxydsalze unterschieden.

Darstellung. 20 Tle. *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* (siehe I. anorgan. Teil, S. 1073) werden unter Umrühren, bei Abschluß des Lichtes, in eine kalte, filtrierte Lösung von 1,5 Tln. chlorfreien kristallisierten Natriumacetats in 5 Tln. Wasser gegossen:

$$\underset{(560)}{[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]} + 2\underset{(272)}{[C^2H^3NaO^2 + 3H^2O]} = \underset{(518)}{(C^2H^3O^2)^2Hg^2} + 2NaNO^3 + 8H^2O.$$

Nachdem die Mischung 12 bis 24 Stunden an einem dunkeln, kühlen Orte gestanden hat, sammele man den Niederschlag auf einem Filter und wasche ihn, nach dem vollständigen Abtropfen, mit kleinen Quantitäten kalten Wassers, schließlich mit Alkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrates bei der Verdunstung auf dem Platinblech keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlassen. Schließlich werde der Niederschlag ohne Anwendung von Wärme im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute an trockenem Salz wird aus 20 Tln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydul.* = 2 Tln. $[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$, etwa 1,7 Tle. (theoretisch 1,85 Tle.) betragen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydulacetat bildet weiße, glänzende, sich fettig anfühlende, geruchlose, schwach metallisch schmeckende Blättchen, welche, namentlich im feuchten Zustande, sich am Lichte und beim Erwärmen grau färben. In kaltem Wasser löst sich das Salz nur im Verhältnis von 1:300; in Alkohol und in Äther ist dasselbe unlöslich. Beim Kochen mit Wasser geht das Quecksilberoxydulacetat, unter Abscheidung von Quecksilber, in Quecksilberoxydacetat über.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Quecksilberoxydulacetats gibt sich zu erkennen durch die weiße Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die Abwesenheit von mehr als Spuren Quecksilberoxydsalzes.

Zum Nachweis von Quecksilberoxydsalz verreibe man 1 Tl. des zu prüfenden Präparates mit 1 Tl. Chlornatrium und 10 Tln. Wasser, filtriere nach dem Absetzen und prüfe das Filtrat mit starkem Schwefelwasserstoffwasser. Es trete hierbei keine oder doch nur eine geringe dunkle Färbung ein.

$$(C^2H^3O^2)^2Hg^2 + 2\,NaCl = Hg^2Cl^2 + 2\,C^2H^3NaO^2.$$
$$(C^2H^3O^2)^2Hg + 2\,NaCl = HgCl^2 + 2\,C^2H^3NaO^2.$$

Das Quecksilberoxydulacetat werde in geschwärzten, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Dasselbe findet nur eine beschränkte Anwendung als äußerliches Arzneimittel.

Quecksilberoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^2Hg$ oder $(CH^3—CO.O)^2Hg$ (Mercuriacetat), wird erhalten durch Lösen von 1 Tl. Quecksilberoxyd in 2 Tln. 30prozentiger Essigsäure:

HgO	$+$	$2\,C^2H^4O^2$	$=$	$(C^2H^3O^2)^2Hg$ $+$ H^2O.
(216)		(120 = 400 v. 30 Proz.)		(318)

Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in glänzenden, tafelförmigen, metallisch schmeckenden Kristallen aus, welche sich in 4 Tln. Wasser von 10° mit saurer Reaktion lösen. Auch in Alkohol und in Äther ist das Salz löslich. Bei längerem Stehen an der Luft überziehen sich die Kristalle des Quecksilberoxydacetats mit einer gelben Schicht eines basischen Salzes. Mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber vereinigt sich das Quecksilberoxydacetat in der Wärme zu einem Doppelsalze: $(C^2H^3O^2)^2Hg + HgS$, welches aus der Lösung durch Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt wird.

Silberacetat: $C^2H^3AgO^2$ oder $CH^3—CO.OAg$, entsteht als ein weißer, kristallinischer Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von 17 Tln. Silbernitrat in 50 Tln. Wasser mit einer Lösung von 14 Tln. chlorfreien, kristallisierten Natriumacetats in 50 Tln. Wasser. Nachdem man die Mischung, geschützt vor Licht, einige Zeit der Ruhe überlassen, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kleinen Mengen Wassers aus und kristallisiert ihn schließlich aus kochendem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser um.

Das Silberacetat bildet dünne, glänzende, metallisch schmeckende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich in 108 Tln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verbleibt, unter Entwickelung von Essigsäure und von gasförmigen Produkten, glänzend weißes, metallisches Silber.

Halogensubstitutionsprodukte der Essigsäure.

Bei geeigneter Einwirkung von Chlor auf Essigsäure werden in derselben allmählich ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt und wird hierdurch Mono-, Di- und Trichloressigsäure gebildet:

CH^3	CH^2Cl	$CHCl^2$	CCl^3
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Diesen drei chlorierten Essigsäuren entsprechen drei bromierte Essigsäuren, eine Mono-, Di- und Tribromessigsäure, sowie drei jodierte Essigsäuren, eine Mono-, Di- und Trijodessigsäure.

Monochloressigsäure: $C^2H^3ClO^2$ oder $CH^2Cl—CO.OH$.

Molekulargewicht: 94,5 (*94,47 O = 16*).

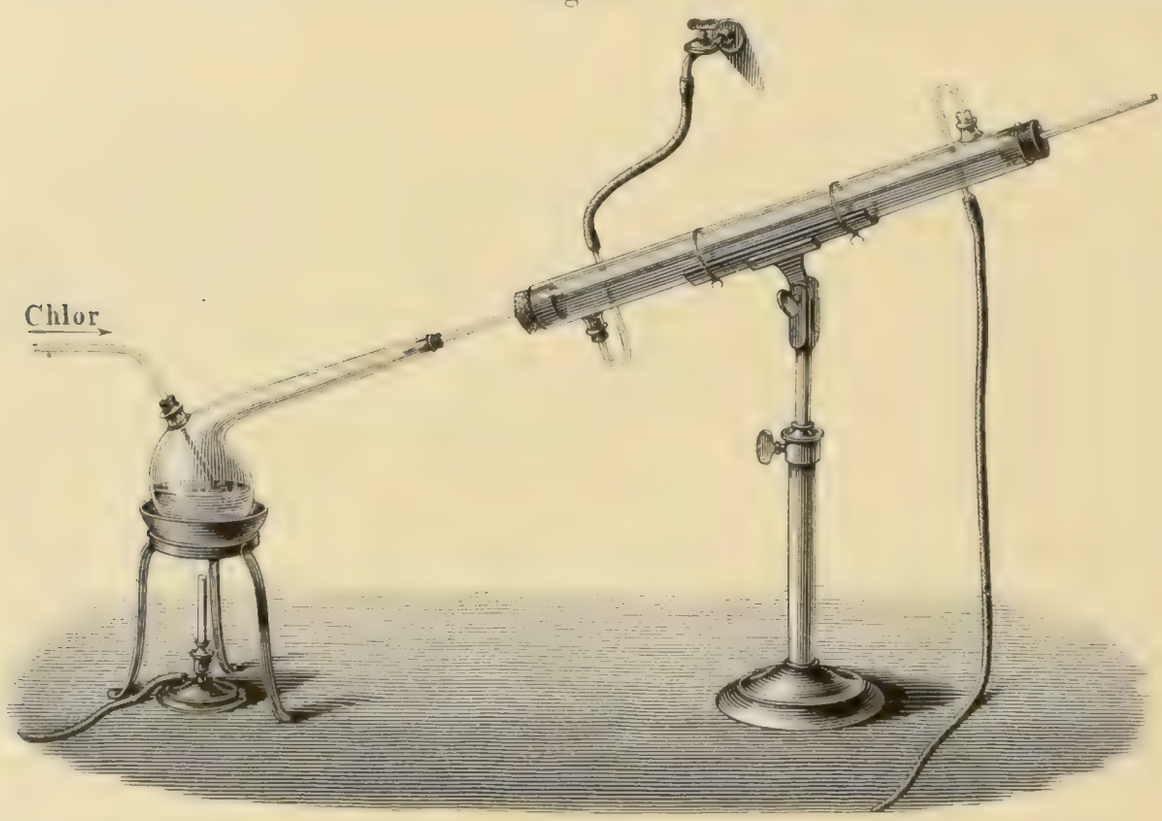
(In 100 Tln., C: 25,41; H: 3,20; Cl: 37,52; O: 33,87.)

Syn.: *Acidum monochloraceticum*, *Acidum chloraceticum.*

Geschichtliches. Die Monochloressigsäure ist von Leblanc (1841) entdeckt, jedoch erst von R. Hoffmann (1857) rein dargestellt und näher untersucht worden.

Darstellung. a) Auf die Oberfläche von reiner Essigsäure, welche in einer tubulierten, mit aufrecht gerichtetem Kühler versehenen Retorte im Sandbade bis nahe zum Sieden erhitzt wird (Fig. 39), leitet man im direkten

Fig. 39.



Sonnenlichte trockenes Chlor in der Weise ein, daß der obere Teil der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor durch den Kühler entweicht. Nach beendeter Einwirkung (Gewichtszunahme um mehr als die Hälfte), wozu nach R. Hoffmann im direkten Sonnenlichte bei Anwendung von 250 bis 500 g etwa 15 Stunden erforderlich sind, verjagt man das überschüssige Chlor durch Erwärmen und unterwirft alsdann die Masse der Destillation. Bis 130° geht hierbei nur Essigsäure, über 190° Dichloressigsäure usw. über. Aus dem zwischen 130 und 190° Übergegangenen wird alsdann durch wiederholte Rektifikation das zwischen 180 und 188° Siedende isoliert, welches nach dem Erkalten entweder sofort oder nach einiger Zeit zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Nach dem Pressen zwischen Tonplatten kann letztere alsdann einer nochmaligen Rektifikation, bei der nur das zwischen 185 bis 187° Übergehende aufgefangen wird, unterworfen, oder die Masse aus heißem Benzol umkristallisiert werden.

Das unter 180° Übergehende kann alsdann von neuem der Einwirkung von Chlor unterworfen werden.

Die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure wird, in Ermangelung von Sonnenlicht, wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Jod. Zu diesem Zwecke leitet man auf die Oberfläche einer Mischung von $^1/_2$ Liter käuf-

lichen Eisessigs (95 bis 96 Proz. $C^2H^4O^2$) und 40 bis 60 g Jod, welche sich in einer aufwärts gerichteten, langhalsigen Retorte befindet, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Wasserbadwärme während einiger Tage einen mäßigen Strom trockenen Chlorgases. Hierbei bildet sich zunächst Chlorjod, welches sich alsdann mit der Essigsäure zu Monochloressigsäure und Jodwasserstoff umsetzt. Letzterer wird durch Chlor in Chlorwasserstoff und Chlorjod wieder umgewandelt, welches alsdann von neuem auf die Essigsäure einwirkt.

Nach beendeter Einwirkung erhitzt man das Produkt am Rückflußkühler (siehe Fig. 25, S. 174) zum Sieden und erhält es darin so lange, bis Dämpfe von freiem Jod auftreten. Man läßt alsdann erkalten, dekantiert die Säure von dem noch ausgeschiedenen Jod und reinigt dieselbe, wie oben erörtert (H. Müller).

Obschon bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure der Prozeß im wesentlichen sich nach der Gleichung:

$$C^2H^4O^2 + 2\,Cl = C^2H^3ClO^2 + HCl$$

vollzieht, so werden hierbei doch stets kleinere Mengen von Di- und Trichloressigsäure gebildet, die nur durch wiederholte Rektifikation und Umkristallisation des Reaktionsproduktes zu beseitigen sind.

Auch durch Einleiten von Chlor in eine am Rückflußkühler siedende Mischung von 1 Tl. Schwefel und 10 Tln. Eisessig und darauf folgende wiederholte Rektifikation des Reaktionsproduktes läßt sich Monochloressigsäure leicht gewinnen (Auger, Béhal).

b) Die Monochloressigsäure läßt sich auch leicht darstellen durch Einwirkung von trockenem Chlor auf ein Gemisch von 6 Tln. reiner Essigsäure und 7 Tln. Acetylchlorid, welches man in einer mit Rückflußkühler versehenen Retorte gelinde erwärmt. Hat die Masse etwas mehr als die Hälfte an Gewicht zugenommen, so unterwirft man dieselbe der Destillation und fängt hierbei das von 180 bis 188° Destillierende gesondert auf. Durch nochmalige Rektifikation bzw. durch Umkristallisieren aus Benzol kann letzteres dann leicht weiter gereinigt werden (Gal).

Bei letzterer Bereitungsweise wird zunächst durch Wechselwirkung von Essigsäure und Acetylchlorid Essigsäureanhydrid: $(C^2H^3O)^2O$, gebildet, welches dann durch die Einwirkung des Chlors in Monochloressigsäure und Acetylchlorid: $C^2H^3O.Cl$, gespalten wird:

$$\text{a)}\quad C^2H^4O^2 + C^2H^3O.Cl = HCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

$$\text{b)}\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 2\,Cl = C^2H^3ClO^2 + C^2H^3O.Cl.$$

Vorstehende Bereitungsweise läßt sich auch derartig abändern, daß man direkt Essigsäureanhydrid in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf 100° erwärmt, dann trockenes Chlor einleitet und allmählich Essigsäure zutropfen läßt (Hentschel):

$$\text{a)}\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 2\,Cl = C^2H^3ClO^2 + C^2H^3O.Cl$$

$$\text{b)}\quad C^2H^3O.Cl + C^2H^4O^2 = HCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Auch durch Erwärmen von Essigsäure bei Gegenwart von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, in berechneter Menge, läßt sich Monochloressigsäure leicht darstellen (H. Blank). Das Sulfurylchlorid zerfällt hierbei in SO^2 und Cl^2.

Eigenschaften. Die Monochloressigsäure bildet beim Erstarren eine aus feinen Nadeln bestehende Kristallmasse; aus Benzol oder aus

Eisessig umkristallisiert, große, wasserhelle, rhombische Tafeln. In der Kälte ist die Monochloressigsäure fast geruchlos, in der Wärme dagegen entwickelt sie einen erstickenden, zu Tränen reizenden Geruch. Sie schmilzt bei 62,5 bis 63,2°, siedet ohne Zersetzung bei 185 bis 187° und besitzt bei 73° ein spez. Gew. von 1,3947 (Wasser von 73° = 1). Die wieder erstarrte Monochloressigsäure schmilzt bei erneuter Bestimmung des Schmelzpunktes bei 52 bis 52,5°. Durch vierstündiges Erhitzen der Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre auf 300° zerfällt sie in Chlormethyl: CH^3Cl und CO^2.

In Wasser, Alkohol und Äther ist die Monochloressigsäure leicht löslich. An feuchter Luft zerfließt dieselbe. Auf die Haut gebracht, wirkt sie stark ätzend und blasenziehend.

Durch weitere Einwirkung von Chlor, namentlich im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von Jod, wird die Monochloressigsäure in Di- und Trichloressigsäure (siehe unten) verwandelt. Phosphorpentachlorid dagegen erzeugt daraus Chloracetylchlorid: $CH^2Cl—COCl$, eine farblose, stechend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,495 bei 0°.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Monochloressigsäure vollständig in Glycolsäure: $CH^2<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}$, übergeführt (siehe dort). Schneller wird diese Zersetzung noch bewirkt durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge. Kocht man die wässerige Lösung der Monochloressigsäure mit den Hydroxyden zweiwertiger Metalle, z. B. des Calciums, Baryums, Bleies usw., so wird neben Glycolsäure die zweibasische Diglycolsäure: $O<\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, gebildet, welche in farblosen, leicht löslichen, bei 148° schmelzenden, rhombischen Prismen kristallisiert (Heintz).

Kaliumsulfhydrat führt die Monochloressigsäure in Thioglycolsäure: $CH^2<\begin{matrix}SH\\CO.OH\end{matrix}$, eine farblose, schwach riechende, ölige Masse über. Kaliummethylat und Kaliumäthylat verwandeln die Monochloressigsäure in Methylglycolsäure: $CH^2<\begin{matrix}O.CH^3\\CO.OH\end{matrix}$ bzw. Äthylglycolsäure: $CH^2<\begin{matrix}O.C^2H^5\\CO.OH\end{matrix}$, welche beide dicke, stark saure, unter teilweiser Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten bilden.

Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak verwandelt beim Kochen die Monochloressigsäure in Amidoessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}$ (Glycocoll, siehe dort). Neben dieser Verbindung entstehen hierbei jedoch gleichzeitig Diglycolamidsäure: $NH<\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, und Triglycolamidsäure: $N(CH^2—CO.OH)^3$, welche beide prismatische, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Äther nahezu unlösliche Kristalle bilden (Heintz).

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigsäure resultiert Cyanessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}CN\\CO.OH\end{matrix}$, welche sich in farblosen, leicht löslichen, nicht unzersetzt flüchtigen, bei 65° schmelzenden Kristallen abscheidet. Schwefelcyankalium erzeugt die ölige, leicht polymerisierende Schwefelcyanessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}SCN\\CO.OH\end{matrix}$ (Rhodanessigsäure).

Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Monochloressigsäure wieder in Essigsäure zurückverwandelt.

Anwendung. Die Monochloressigsäure findet als Ätzmittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit der Monochloressigsäure ergibt sich durch das Äußere, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und das Nichtgetrübtwerden der verdünnten, wässerigen Lösung durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung.

Die Monochloressigsäure werde in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Die Salze der Monochloressigsäure werden in ähnlicher Weise wie die der Essigsäure dargestellt, jedoch ist bei ihrer Bereitung ein Überschuß an Base und eine Erhöhung der Temperatur möglichst zu vermeiden, da sonst leicht eine Umwandlung in Glycolsäure stattfindet. Die Salze der Monochloressigsäure sind meist leicht in Wasser löslich und kristallisierbar. Werden dieselben im trockenen Zustande erhitzt, so entsteht neben Chlormetall Glycolsäureanhydrid: $\left[O<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right]^n$ (Glycolid), glänzende, blättrige Kristalle (aus Alkohol), Schmelzp. 86°.

Das monochloressigsaure Kalium: $CH^2Cl—CO.OK + 1^1/_2 H^2O$, bildet luftbeständige, farblose Blättchen; die entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze sind ihrer großen Löslichkeit und Zersetzbarkeit wegen kaum kristallisierbar. Das monochloressigsaure Baryum: $(CH^2Cl—CO.O)^2Ba + 2H^2O$, kristallisiert in rhombischen Prismen; das monochloressigsaure Silber: $CH^2Cl—CO.OAg$, in schwer löslichen Schuppen.

Dichloressigsäure: $CHCl^2—CO.OH$, entsteht durch weitere Chlorierung der Monochloressigsäure, sowie bei der Einwirkung von Cyankalium oder von Ferrocyankalium auf Chloralhydrat (s. S. 355). Die Dichloressigsäure ist ein farbloses, stark ätzendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum vom spez. Gew. 1,52 bei 15°. Durch starkes Abkühlen kann sie zum Erstarren gebracht werden. Sie siedet bei 189 bis 191°. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Dichloressigsäure in Glyoxylsäure: $\begin{matrix}CH:O\\CO.OH\end{matrix}$, über (s. dort). Durch vierstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 300° zerfällt sie in CO^2 und Methylenchlorid: CH^2Cl^2.

Trichloressigsäure: $CCl^3—CO.OH$.

Molekulargewicht: 163,5 (*163,36 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 14,70; H: 0,61: Cl: 65,10; O: 19,59.)

Syn.: *Acidum trichloraceticum.*

Darstellung. Die Trichloressigsäure ist das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Am bequemsten wird sie erhalten durch Oxydation ihres Aldehyds, des Chlorals oder des Chloralhydrats mit rauchender Salpetersäure. Man schmilzt zu diesem Zwecke 165,5 g Chloralhydrat, setzt bei 58° 63 g rauchende Salpetersäure zu und überläßt die Mischung in einem bedeckten Gefäße sich selbst. Nachdem die nach einiger Zeit eintretende Entwickelung roter Dämpfe nachgelassen hat, bringt man die Flüssigkeit in eine tubulierte Retorte und erhitzt mit eingesenktem Thermometer. Bis 123° geht dann Salpetersäure, zwischen 123 und 190° Salpetersäure mit etwas Trichloressigsäure und über 190° schließlich reine Trichloressigsäure über, die beim Abkühlen der Vorlage erstarrt (Clermont). Durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol kann die Trichloressigsäure in lockeren Kristallen erhalten werden.

Die Trichloressigsäure bildet farblose, zerfließliche, stark ätzende, rhomboedrische Kristalle von schwach stechendem Geruch, welche bei 55° schmelzen und bei 195° sieden. In Wasser ist die Trichloressigsäure leicht löslich, ebenso auch, unter teilweiser Umwandlung in Trichloressigsäure-Äthyläther, in Alkohol und auch in Äther.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam geht die Trichloressigsäure in wässeriger Lösung in Essigsäure über. Beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung zerfällt sie allmählich in CO^2 und Chloroform, beim Kochen mit Kalilauge (1 g Trichloressigsäure, 7 ccm Normal-Kalilauge) wird Kaliumcarbonat und Chloroform gebildet, wobei letzteres durch einen großen Überschuß an Kalilauge jedoch leicht eine weitere Zerlegung erleidet (s. S. 169). Ammoniakflüssigkeit wirkt in ähnlicher Weise. Auf 300° im geschlossenen Rohre erhitzt, zerfällt Trichloressigsäure in Trichloracetylchlorid: $CCl^3—COCl$ (Siedep. 164°), CO^2, CO und HCl.

Die Trichloressigsäure dient als Ätzmittel.

Prüfung. Die Reinheit der Trichloressigsäure ergibt sich zunächst durch das Äußere, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt (55°), den Siedepunkt (195°) und die klare Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung (1 : 10) werde durch wenig Silbernitrat nicht mehr als schwach opalisierend getrübt.

Zur Prüfung auf Monochloressigsäure wäge man etwa 1 g der zuvor über Schwefelsäure sorgfältig getrockneten Trichloressigsäure im Wägeglase genau ab, löse sie in Wasser und titriere diese Lösung mit Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,1635 g $C^2HCl^3O^2$. Da von der Monochloressigsäure 0,0945 g bereits 1 ccm Normal-Kalilauge sättigen, so würde bei einem Gehalt an dieser Säure der Verbrauch an Normal-Kalilauge höher sein als bei der Titration von reiner Trichloressigsäure.

Die Bromsubstitutionsprodukte der Essigsäure entstehen in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

Monobromessigsäure: $CH^2Br—CO.OH$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Brom und Essigsäure in zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren während einiger Stunden auf 120 bis 130°. Nach Entfernung des gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffs durch einen trockenen Luftstrom wird die Masse destilliert und das zwischen 200 und 210° Übergehende gesondert (Perkin, Duppa). Bequemer läßt sich die Monobromessigsäure durch Erhitzen äquivalenter Mengen Eisessig und Brom mit etwas Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler (Hell), oder durch tropfenweises Eintragen einer berechneten Menge Brom (2 Atome auf 1 Mol. Essigsäure) in ein am Rückflußkühler siedendes Gemisch aus 5 Tln. Schwefel und 100 Tln. Eisessig, und darauf folgende wiederholte Rektifikation des Reaktionsproduktes erhalten (Genvresse).

Die Monobromessigsäure bildet farblose, stark ätzende, zerfließliche Rhomboeder, welche bei 50 bis 51° schmelzen. Sie siedet, unter teilweiser Zersetzung, bei 208° (nach Lassar-Cohn bei 196°).

Dibromessigsäure: $CHBr^2—CO.OH$, entsteht in kleiner Menge, neben Monobromessigsäure, bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäure. Sie wird ferner, entsprechend der Dichloressigsäure (s. S. 355), gebildet bei der Ein-

wirkung von Cyankalium auf Bromal oder Bromalhydrat. Am bequemsten wird Dibromessigsäure erhalten bei der Einwirkung von etwas mehr als 4 Atomen Brom auf 1 Mol. Essigsäure, bei Gegenwart von Schwefel (siehe Monobromessigsäure). Farblose, kristallinische, zwischen 45 und 50° schmelzende, bei 232 bis 234° siedende Masse.

Tribromessigsäure: $CBr^3—CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Bromals mit rauchender Salpetersäure. Kristallinische, bei 130° schmelzende und bei 245° unter teilweiser Zersetzung siedende Masse (Schäffer).

Von den Jodsubstitutionsprodukten der Essigsäure ist eine Mono-, Di- und eine Trijodessigsäure bekannt. Dieselben entstehen nicht bei direkter Einwirkung von Jod auf Essigsäure; Mono- und Dijodessigsäure werden durch Zerlegung ihrer Äthyläther erhalten, welche durch Erhitzen von fein gepulvertem Jodkalium oder Jodcalcium mit Mono- bzw. Dichloressigsäure-Äthyläther gebildet werden (Kekulé).

Zur Darstellung der Trijodessigsäure trägt man 5 g Malonsäure in eine siedende Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser ein und erhitzt bis zum Eintritt einer lebhaften CO^2-Entwickelung. Aus der rasch abgekühlten Flüssigkeit scheidet sich nach zwei bis drei Tagen die Trijodessigsäure ab (A. Angeli).

Monojodessigsäure: $CH^2J—CO.OH$, bildet farblose, luftbeständige, bei 82° schmelzende, rhombische Tafeln; Dijodessigsäure: $CHJ^2—CO.OH$, große, undurchsichtige, gelbe, bei 110° schmelzende, nicht ätzende Rhomboeder: Trijodessigsäure: $CJ^3—CO.OH$, tief gelbe, bei 150° schmelzende, glänzende Blättchen.

Ammoniakderivate der Essigsäure.

Ein Atom Wasserstoff der Essigsäure kann auf dem Wege der Substitution auch leicht durch den elektropositiven Ammoniakrest: NH^2, „die Amidogruppe“, ersetzt werden. Die hierdurch entstehende Verbindung, die Amidoessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}$ [1], besitzt ein physiologisches Interesse, da sie zu verschiedenen Ausscheidungsprodukten des Tierkörpers in naher Beziehung steht.

Amidoessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}$ (Glycocoll, Glycin, Leimsüß, Leimzucker), kommt in geringer Menge im Zuckerrohr (Shorey), sowie im Muskelgewebe einer eßbaren Muschel, *Pecten irradians*, vor (Chittenden). Amidoessigsäure findet sich ferner im Blut und im Harn, besonders der Gichtkranken (Ignatowski). Dieselbe entsteht durch Zersetzung verschiedener tierischer Substanzen mittels Mineralsäuren oder Ätzalkalien, z. B. des Knochenleimes (daher der Name Leimsüß oder Glycocoll; Braconnot), der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (Dessaignes) und der in der Galle befindlichen Glycocholsäure (Strecker). Auch beim Erhitzen von Harnsäure mit Jodwasserstoffsäure (Strecker) oder von Xanthin mit Chlorwasserstoffsäure (E. Schmidt) wird Glycocoll gebildet. Künstlich wird die Amidoessigsäure erhalten durch Einleiten von Dicyan in siedende Jodwasserstoffsäure (Emmerling), sowie durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniumcarbonat oder mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak (Cahours, Nencki, Mauthner, Suida):

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\CO.OH\end{matrix} + 2\,NH^3 = \begin{matrix}CH^2.NH^2\\CO.OH\end{matrix} + NH^4Cl.$$

[1]) Vielleicht kommt der Amidoessigsäure die Formel $\begin{matrix}CH^2.NH^3\\CO—O\end{matrix}$ zu.

Um das Glycocoll darzustellen, kocht man am besten 1 Tl. Hippursäure am Rückflußkühler 10 bis 12 Stunden lang mit 4 Tln. Schwefelsäure (1 : 2 verdünnt) und läßt dann die gebildete Benzoesäure in einer flachen Schale auskristallisieren. Hierauf dampft man die filtrierte Flüssigkeit ein, schüttelt sie mit Äther zur Entfernung der Benzoesäure aus, neutralisiert dann mit $BaCO^3$ und dampft nach abermaligem Filtrieren zur Kristallisation ein. Es kristallisiert freies Glycocoll (Curtius). Zur synthetischen Darstellung erhitze man 1 Tl. Monochloressigsäure mit 3 Tln. festem Ammoniumcarbonat in einem Kolben zunächst auf 60 bis 70° und zuletzt auf 130°. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, mit Bleioxyd zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit gekocht, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff beseitigt und schließlich zur Kristallisation eingedampft (Nencki).

Die Amidoessigsäure bildet farblose, luftbeständige, süß schmeckende, monokline Kristalle, welche sich in 4,3 Tln. Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Äther lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 232 bis 236°; bei höherer Temperatur findet Verkohlung statt.

Gegen Säuren ist die Amidoessigsäure ziemlich beständig, auch von konzentrierter Kalilauge wird sie nur wenig angegriffen. Schmelzendes Ätzkali bildet daraus Ammoniak, kohlensaures und oxalsaures Kalium. Trockenes Baryumhydroxyd zerlegt die Amidoessigsäure in Methylamin und Kohlensäure. Oxydierende Agenzien liefern Blausäure, Wasser und Kohlensäureanhydrid; salpetrige Säure Glycolsäure, Stickstoff und Wasser.

Die Amidoessigsäure fungiert sowohl als Säure, als auch als Base, indem sie vermöge der Carboxylgruppe: CO.OH, die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, vermöge der Amidogruppe: NH^2, sich aber auch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann. Auch mit löslichen Chlormetallen und Nitraten vereinigt sich die Amidoessigsäure zu Doppelsalzen.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung der Amidoessigsäure eine tief rote, Kupfersulfat oder Kupferchlorid eine tief blaue Färbung hervor; frisch gefälltes Kupferoxyd, sowie Basisch-Kupfercarbonat lösen sich beim Erwärmen in derselben mit tief blauer Farbe zu amidoessigsaurem Kupfer: $(C^2H^4NO^2)^2Cu + H^2O$, auf, welches durch Alkohol vollständig gefällt wird. Beim Versetzen mit einem Tropfen Phenol und etwas Natriumhypochloritlösung zeigt die Lösung des Glycocolls intensive Blaufärbung.

Glycocolläthyläther-Hydrochlorid: $CH^2.NH^2—CO.OC^2H^5, HCl$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 144° schmelzende, Nadeln. Dasselbe entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Glycocoll oder Glycocollhydrochlorid in absolutem Alkohol.

Glycocollquecksilber, *Hydrargyrum glycocollicum:* $(C^2H^4NO^2)^2Hg$, durch Auflösen von frisch gefälltem HgO in Glycocollösung darstellbar, findet in Lösung von 1 Proz. beschränkte arzneiliche Anwendung.

Von der Amidoessigsäure leiten sich ab durch Ersatz von einem oder von beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe durch Methyl: CH^3, die Methylamidoessigsäure (Sarkosin), und die Dimethylamidoessigsäure.

Methylamidoessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}NH.(CH^3)\\CO.OH\end{matrix}$ (**Sarkosin,** Methylglycocoll), tritt als Spaltungsprodukt des Kreatins (Liebig), Coffeïns und Theobromins beim Kochen mit Barytwasser auf (Strecker, E. Schmidt). Auch beim Erhitzen von Coffeïn und Theobromin mit Salzsäure auf 200° wird dasselbe nach E. Schmidt gebildet (s. dort). Künstlich wird es erzeugt durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure (Volhard).

Zur Darstellung des Sarkosins kocht man 1 Tl. Coffeïn mit 5 Tln. Baryumhydroxyd und 25 Tln. Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so lange, bis keine Entwickelung von Ammoniak und Methylamin und keine weitere Ausscheidung von Baryumcarbonat mehr erfolgt. Hierzu sind mehrere Tage erforderlich. Alsdann ist das gebildete Baryumcarbonat abzufiltrieren, mit heißem Wasser auszuwaschen und aus dem Filtrat das noch gelöste Baryumhydroxyd durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig auszufällen. Nach abermaligem Filtrieren dampfe man zur Sirupskonsistenz ein, füge rauchende Salzsäure zu und stelle zur Kristallisation beiseite. Das in farblosen Nadeln ausgeschiedene Sarkosinhydrochlorid ist abzusaugen, zwischen Fließpapier zu pressen und nötigenfalls aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren, die Mutterlauge dagegen zur weiteren Kristallisation einzudampfen.

Zur Gewinnung des freien Sarkosins behandelt man die wässerige Lösung des Hydrochlorids mit frisch gefälltem Silbercarbonat.

Die Methylamidoessigsäure kristallisiert in süß schmeckenden, in Wasser leicht, mit neutraler Reaktion löslichen, rhombischen Säulen. In Alkohol ist sie schwer, in Äther unlöslich. Die Methylamidoessigsäure gleicht in ihrem Verhalten gegen Säuren und Basen dem Glycocoll. Bei 210 bis 215° fängt das Sarkosin an flüssig zu werden. Bei stärkerem Erhitzen destilliert das bei 149 bis 150° schmelzende, bitter schmeckende Sarkosin-Anhydrid: $(C^3H^5NO)^2$, über. Letzteres ist leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Salpetrige Säure führt das Sarkosin in sirupartiges Nitrososarkosin: $CH^2<\begin{matrix}N(NO)CH^3\\CO.OH\end{matrix}$, über. Sarkosinkupfer: $(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2H^2O$, tief blaue, rhombische Kristalle. Sarkosinplatinchlorid: $(C^3H^7NO^2, HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, leicht lösliche, gelbrote, tafelförmige, monokline Kristalle. Sarkosingoldchlorid: $C^3H^7NO^2, HCl + AuCl^3$, schwerer lösliche, gelbe Nadeln.

Dimethylamidoessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}N(CH^3)^2\\CO.OH\end{matrix}$ (Dimethylglycocoll), ist nur in Verbindung mit Säuren bekannt. Darstellbar durch Einwirkung von Dimethylamin auf Monochloressigsäure.

An die methylierten Amidoessigsäuren schließt sich an das **Trimethylglycocoll** oder **Betain**: $\begin{matrix}CH^2.N(CH^3)^3\\|\quad\quad|\\CO—O\end{matrix} + H^2O$, welches sich in vielen Pflanzen findet, so unter anderem nach Scheibler in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) und infolgedessen auch in der Melasse, nach Marmé und Husemann, in den Blättern von *Lycium barbarum*, nach Ritthausen in den Preßkuchen des Baumwollensamens, im Wurmsamen (Jahns), in den Samen und Blüten von *Helianthus annuus*, in der Scopoliawurzel (E. Schmidt), in den Wicken und Erbsen, in den Malz- und Weizenkeimen (E. Schultze) usw. Auch in der Miesmuschel, *Mytilus edulis*, soll nach Brieger Betain vorkommen. Dasselbe wird gebildet bei der Oxydation des Cholins (s. dort), beim Erhitzen von Monochloressigsäure mit konzentrierter Trimethylaminlösung (Liebreich) und bei der Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Glycocollsilber (Kraut), sowie auf eine durch Kalihydrat alkalisch gehaltene Lösung von Glycocoll in Methylalkohol (Griess).

Das als Lycin: $C^5H^{11}NO^2$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelszwirns, *Lycium barbarum*, enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem obigen Betain. Zur Darstellung des unter der Bezeichnung „Acidol" arzneilich empfohlenen Betainhydrochlorids erhitzt man 1 Tl. Monochloressigsäure mit 2 Tln. einer 33 proz. Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol drei Stunden lang in einer starkwandigen, mit Glasstopfen verschlossenen Flasche im Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich meist ein

Teil des gebildeten Betainhydrochlorids in Kristallen aus. Der Rest kann durch Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol gewonnen werden.

Zur Gewinnung von Betainhydrochlorid aus pflanzlichem Material, z. B. den Blättern von *Lycium barbarum* oder den Blütenköpfen von *Helianthus annuus*, extrahiere man dasselbe mit Alkohol, destilliere den Alkohol von den Auszügen ab, verdünne den Rückstand mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, erwärme und filtriere schließlich die geklärte Flüssigkeit nach dem Erkalten. Hierauf füge man der sauren Flüssigkeit so viel Wismutjodid-Jodkaliumlösung (s. Alkaloide) tropfenweise, unter Umrühren, zu, bis eine rein rotbraune Fällung entsteht, filtriere dann die ersten schmutzigbraun gefärbten Ausscheidungen ab und fälle schließlich das Filtrat vollständig mit Wismutjodid-Jodkaliumlösung aus. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, mit Wasser, dem wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, sorgfältig ausgewaschen und hierauf im feuchten Zustande bei 40 bis 50° mit so viel Bleiweiß verrieben, bis die rotbraune Farbe vollständig verschwunden ist. Alsdann sammle man die gelbliche Masse auf einem Filter, wasche sie mit Wasser sorgfältig aus und entferne das mit in Lösung gegangene Blei durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleies ist der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen zu verjagen und das in der Lösung befindliche Jod durch Zusatz von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Chlorsilber zu entfernen (ein Tropfen der geklärten Lösung erleide durch Goldchloridlösung keine rotbraune Färbung mehr). Nach Zusatz von wenig Salzsäure ist endlich die Flüssigkeit zu filtrieren, auf ein kleines Volum einzudampfen und der Kristallisation zu überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind nach dem Abpressen durch Umkristallisation aus Alkohol zu reinigen. Hierbei bleiben kleine Mengen von Chlorkalium ungelöst. Cholinchlorid, welches häufig mit Betain zusammen vorkommt, verbleibt infolge seiner leichten Löslichkeit und Hygroskopizität in der alkoholischen Mutterlauge.

Das freie Betain kann durch Eintrocknen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Baryum und Ausziehen des Rückstandes mit heißem, absolutem Alkohol leicht erhalten werden. Die Darstellung des Betains aus frisch gepreßtem Safte junger Zuckerrüben, welcher $^1/_4$ Proz. Betain, wogegen der Saft reifer Rüben nur $^1/_{10}$ Proz. noch enthält, oder aus anderen pflanzlichen Materialien, kann in gleicher Weise bewirkt werden.

Das Betain bildet, aus starkem Alkohol kristallisiert, nicht giftige, glänzende, zerfließliche Kristalle, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Dasselbe trägt den Charakter einer Base, deren salzsaures Salz: $C^5H^{11}NO^2$, HCl, farblose, luftbeständige, tafelförmige Kristalle bildet; Zersetzungspunkt: 213 bis 215°. Das Betaingoldchlorid: $C^5H^{11}NO^2$, HCl + $AuCl^3$, bildet beim Umkristallisieren aus heißer, 1proz. Salzsäure glänzende, rhombische, goldgelbe Blättchen, die schwer löslich in Wasser sind und bei raschem Erhitzen bei 248° schmelzen. Wird das Betaingoldchlorid aus heißem Wasser umkristallisiert, so scheidet es sich in regulären, meist sternförmig gruppierten Aggregaten, die bei 209° schmelzen, aus. Das Betainplatinchlorid: $(C^5H^{11}NO^2, HCl)^2 + PtCl^4$, rotgelbe Kristalle mit wechselndem Wassergehalt. Beim langsamen Verdunsten entstehen tafelförmige, 4 Mol. H^2O enthaltende Kristalle. Nicht selten enthält das Salz auch 3 und 2 Mol. H^2O, die bisweilen bei 100° entweichen, bisweilen auch zurückgehalten werden. Auch wasserfreies Doppelsalz ist beobachtet. Schmelzp. 230 bis 233°.

Diamidoessigsäure: $CH(NH^2)^2—CO.OH$, s. S. 474. Hydrazinessigsäure: $NH^2—NH—CH^2—CO.OH$ (Amidoglycocoll), entsteht bei

der Einwirkung von Hydrazin auf Benzoyl-Glycolsäureäther; glasglänzende, bei 93° schmelzende Tafeln, die leicht in Wasser und in siedendem Alkohol löslich sind.

Triäthylglycocoll: $\begin{matrix}CH^2.N(C^2H^5)^3\\ |\quad\quad |\\ CO—O\end{matrix} + H^2O$, durch Einwirkung von Triäthylamin auf Monochloressigsäure darstellbar, bildet eine zerfließliche, strahligkristallinische Masse, welche sich ähnlich wie das Betain verhält.

Diazoessigsäure: $\begin{matrix}N\\ ||\\ N\end{matrix}>CH—CO.OH$. Der Äthyläther dieser Säure entsteht beim Versetzen einer konzentrierten wässerigen Lösung des salzsauren Amidoessigsäureäthyläthers mit $NaNO^2$, Ansäuern der Mischung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln derselben mit Äther:

a) $\begin{matrix}CH^2.NH^2.HCl\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} + NaNO^2 = NaCl + \begin{matrix}CH^2.NH^2.HNO^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}$

b) $\begin{matrix}CH^2.NH^2.HNO^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix}CH<\begin{matrix}N\\ ||\\ N\end{matrix}\\ |\\ CO.OC^2H^5.\end{matrix}$

Der Diazoessigsäureäthyläther ist eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,073 bei 22°. Erstarrt in der Kälte zu einer blätterig-kristallinischen, bei —24° schmelzenden Masse. Siedet bei 143 bis 144° (120 mm Druck). Explodiert durch konzentrierte Schwefelsäure, nicht aber durch Stoß oder Schlag. Sehr reaktionsfähig, indem die beiden N-Atome leicht austreten und an deren Stelle zwei einwertige Elemente oder Atomgruppen eintreten (Curtius).

Wird Diazoessigsäureäther mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, so entsteht zunächst der wenig beständige Hydrazoessigsäureäther: $\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}>CH—CO.OC^2H^5$, der jedoch leicht in Ammoniak und Amidoessigsäureäther: $CH^2(NH^2)—CO.OC^2H^5$, zerfällt. Wird der Diazoessigsäureäther mit heißer Kalilauge behandelt, so entstehen gelbe Prismen des Kaliumsalzes eines Polymerisationsproduktes, der Bis-Diazoessigsäure, aus welchem die freie Bis-Diazoessigsäure durch Mineralsäuren in goldgelben Täfelchen ausgeschieden wird. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird letztere Säure in das in glasglänzenden Tafeln kristallisierende Sulfat des Diamins oder Hydrazins: $H^2N—NH^2$, H^2SO^4, übergeführt (s. I. anorgan. Teil, S. 307).

Propionsäure: $C^3H^6O^2$ oder $CH^3—CH^2—CO.OH$.

Syn.: Äthylcarbonsäure, Propionsäurehydrat, Metacetonsäure.

Die von Gottlieb[1]) (1844) entdeckte Propionsäure kommt in der Natur nur spärlich, neben Essigsäure und anderen Säuren, vor, so z. B. in den Früchten von *Gingko biloba* (Béchamp), in dem Fliegenschwamme (Borntträger), in den Blüten von *Achillea millefolium* (Kraemer), in dem Guano und in dem Schweiß.

Die Propionsäure findet sich ferner im rohen Holzessig (Barré), in den wässerigen Produkten der Harzdestillation (Renard), im Braunkohlenteer (Rosenthal), in manchen Mineralwässern (Brückenau, Weilbach), in den

[1]) Gottlieb bezeichnete die Propionsäure als Metacetonsäure, da er dieselbe bei der Oxydation des Metacetons (s. unter Zucker) erhielt.

Produkten der Spaltpilzgärung des apfelsauren und milchsauren Calciums (Fitz), sowie in den Produkten anderer Gärungs- und Fäulnisprozesse, z. B. den Wollschweißwässern (Buisine).

Propionsäure wird gebildet bei der Einwirkung konzentrierter Kalilauge auf Zucker; beim Erhitzen von Brenztraubensäure und von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure (siehe dort); beim Zusammenbringen von Natriumäthyl: C^2H^5Na, und Kohlensäureanhydrid (vgl. S. 377); beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine erwärmte, konzentrierte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$, sowie bei zahlreichen Oxydations- und Zersetzungsprozessen kohlenstoffreicher organischer Verbindungen.

Zur Darstellung der Propionsäure dient entweder der normale, in dem Fuselöl vorkommende Propylalkohol: $C^3H^7.OH$, welcher bei der Oxydation zunächst Propionsäurealdehyd: C^3H^6O, und weiter Propionsäure: $C^3H^6O^2$, liefert (vgl. S. 197), oder man kocht Propionitril: $C^2H^5—CN$ (Cyanäthyl), am Rückflußkühler so lange mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, bis die Entwickelung von Ammoniak nahezu aufgehört hat, verdunstet dann die Flüssigkeit und destilliert den Rückstand mit Schwefelsäure (Kolbe, Frankland):

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CN \end{matrix} + KOH + H^2O = \begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + NH^3.$$

Am zweckmäßigsten erwärmt man 1 Tl. Propionitril mit 3 Tln. eines Gemisches aus 3 Vol. H^2SO^4 und 2 Vol. H^2O zwei Stunden lang am Rückflußkühler auf 100°. Nach dem Erkalten auf etwa 50° wird die abgeschiedene Propionsäure durch einen Scheidetrichter getrennt und rektifiziert (Otto, Beckurts).

Eigenschaften. Die Propionsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche der Essigsäure im Geruch und Geschmack außerordentlich ähnlich ist. Sie siedet bei 140,7° und hat bei 19° ein spez. Gew. von 0,996. Bei starker Abkühlung erstarrt die Propionsäure; sie schmilzt bei —22° (Schneider). Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältnis, wird aber durch Sättigung der wässerigen Lösung mit Chlorcalcium wieder abgeschieden. In dem chemischen Verhalten und in ihren Salzen zeigt die Propionsäure große Ähnlichkeit mit der Essigsäure. Die Salze der Propionsäure — Propionate — sind sämtlich in Wasser löslich, zum Teil noch leichter als die entsprechenden essigsauren Salze. Mit Eisenchlorid und mit Arsenigsäureanhydrid liefern sie ähnliche Reaktionen wie jene (s. S. 395).

Baryumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Ba + H^2O$, rhombische Prismen, in 1,7 Tln. Wasser löslich; $+ 6H^2O$: glänzende Nadeln. Calciumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Ca + H^2O$, flache Nadeln, in 1,9 Tln. Wasser löslich; $+ 3H^2O$: seidenglänzende Nadeln. Zinkpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Zn$, tafelförmige Kristalle. Magnesiumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Mg + H^2O$, leicht lösliche Nadeln. Bleipropionat: $(C^3H^5O^2)^2Pb$, blättrige Kristalle. Kupferpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Cu + H^2O$, große dunkelgrüne Kristalle. Silberpropionat: $C^3H^5AgO^2$, weiße Nadeln, in 119 Tln. Wasser löslich.

Wird in der Propionsäure ein Atom Wasserstoff durch ein Halogenatom ersetzt, so sind der Theorie nach zwei isomere Substitutionsprodukte möglich:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHh \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2h \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

α β

welche man als α- oder β-Verbindungen bezeichnet, je nachdem das Halogenatom: h = Cl, Br, J, der Carboxylgruppe: CO.OH, benachbart ist, oder nicht. Beide Arten von Substitutionsprodukten sind bekannt. Bei direkter Einwirkung von Chlor und Brom auf Propionsäure treten die Halogenatome nur in die α-Stellung, wogegen die β-Substitutionsprodukte lediglich auf indirektem Wege darstellbar sind.

α-Chlorpropionsäure: CH^3—CHCl—CO.OH, ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche, bei 186° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,28. Sie entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Propionsäure, und von Wasser auf Monochlormilchsäurechlorid (s. dort).

α-Brompropionsäure: CH^3—CHBr—CO.OH, schmilzt bei 24,5° und siedet bei 205°. Sie entsteht beim Erhitzen von Brom und Propionsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130°, und bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Milchsäure (s. dort).

α-Jodpropionsäure: CH^3—CHJ—CO.OH, entsteht bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Milchsäure (s. dort). Dickes, in Wasser kaum lösliches Öl.

α-Alanin. Ammoniak verwandelt in der Wärme die α-Halogenpropionsäuren in die dem Glycocoll entsprechende α-Amidopropionsäure: CH^3—CH(NH^2)—CO.OH (α-Alanin), welche sich wie jenes mit Basen und Säuren zu Salzen vereinigt. Am leichtesten läßt es sich darstellen durch Kochen einer wässerigen Lösung von 2 Tln. Aldehydammoniak mit 3 Tln. Cyankalium und überschüssiger starker Salzsäure (Strecker). Der eingedampften Masse wird das Alanin durch wenig Wasser oder verdünnten Alkohol entzogen und das gelöste Alaninhydrochlorid durch Bleioxyd zerlegt (s. Glycocoll). Das α-Alanin bildet farblose, süß schmeckende Nadeln, die sich in 4,6 Tln. Wasser, schwer aber in Alkohol lösen. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar; beim raschen Erhitzen schmilzt α-Alanin gegen 255°, dabei in Aldehyd, CO, NH^3 und Spuren von Äthylamin zerfallend.

Alaninkupfer: $(C^3H^6NO^2)^2Cu + H^2O$, tief blaue Nadeln oder rhombische Prismen. Alaninquecksilber, *Hydrargyrum amidopropionicum*: $(C^3H^6NO^2)^2Hg$, findet in Lösung von 1 bis 2 Proz. beschränkte arzneiliche Anwendung. Darstellbar wie das Glycocollquecksilber (s. S. 448).

Obiges Alanin ist eine Racemform: *r*- oder (*d* + *l*)-Alanin. Durch Überführung in die Benzoylverbindung und Verwandlung derselben in das Brucin- bzw. Strychninsalz gelingt es, das *r*-Alanin in seine beiden optisch aktiven Komponenten zu spalten. Dieselben sind leichter in Wasser löslich als das *r*-Alanin; sie kristallisieren in rhombischen Prismen von süßem Geschmack. +-Alanin, welches auch als hydrolytisches Spaltungsprodukt der Seide, des Caseïns und anderer Eiweißstoffe auftritt, zeigt als Hydrochlorid eine Drehung von $[\alpha]_D = +10{,}4°$, —-Alanin von $[\alpha]_D = -10{,}4°$ (E. Fischer).

Zu der α-Amidopropionsäure (α-Alanin) stehen in naher Beziehung das Serin und das Cysteïn, indem ersteres als Oxyalanin oder Oxyamidopropionsäure, letzteres als Thioalanin oder Thioamidopropionsäure zu betrachten ist:

CH^3	$CH^2.OH$	$CH^2.SH$	$CH^2.S—S.CH^2$
|	|	|	| |
$CH.NH^2$	$CH.NH^2$	$CH.NH^2$	$CH.NH^2$ $CH.NH^2$
|	|	|	| |
CO.OH	CO.OH	CO.OH	CO.OH CO.OH
α-Alanin	Serin	Cysteïn	Cystin.

Das **Serin** entsteht als Racemform ($d + l$) neben anderen Produkten (Leucin, Tyrosin usw.) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Gelatine (E. Fischer), sowie auf Sericin, den Seidenleim, welcher der Rohseide durch Kochen mit Wasser entzogen wird (Cramer). Das Serin bildet farblose, süß schmeckende, rhombische Kristalle, die sich in 24 Tln. Wasser, nicht in Alkohol und in Äther lösen. Dasselbe fungiert sowohl als Säure, als auch als Base. Eisenchlorid färbt die wässerige Serinlösung rot. Serin schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 240°. Salpetrige Säure führt es in Dioxypropionsäure oder Glycerinsäure (vgl. S. 300): $CH^2.OH—CH.OH—CO.OH$, Jodwasserstoffsäure in α-Alanin über. Synthetisch wird das r-Serin ($d + l$) erhalten aus Glycolsäurealdehyd (s. S. 366) durch Überführung desselben in Glycolsäurealdehydammoniak durch Einwirkung von Ammoniak, Behandeln letzterer Verbindung mit HCN und Kochen des hierdurch gebildeten Serinnitrils mit Salzsäure (E. Fischer). Auch aus Hippursäureäther (E. Erlenmeyer) und aus Chloracetal (s. S. 350) — H. Leuchs und W. Geiger — ist das Serin synthetisch gewonnen worden. Durch Überführung des inaktiven ($d + l$) Serins in Paranitrobenzoyl-Serin und Darstellung dessen Chinin- bzw. Brucinsalzes kann dasselbe in seine Komponenten zerlegt werden. +-Serin bildet Prismen oder Tafeln von stark süßem Geschmack: $[\alpha]_D = + 6{,}87^0$, in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = - 14{,}32^0$. —-Serin, welches auch in den Spaltungsprodukten des Seidenleims enthalten ist, ähnelt dem +-Serin, besitzt jedoch nur schwach süßen Geschmack mit fadem Nachgeschmack: $[\alpha]_D = - 6{,}83^0$, in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = + 14{,}45^0$ (E. Fischer und W. Jacobs).

Das **Cysteïn** entsteht durch Reduktion des Cystins mit Zinn und Salzsäure. In Wasser ziemlich leicht lösliches Kristallpulver, dessen Lösung durch Sauerstoffaufnahme rasch wieder Cystin liefert. Eisenchlorid ruft vorübergehend eine indigblaue Färbung hervor (Baumann). Durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 geht das Steincysteïn nach Neuberg in Isaethionsäure (s. S. 221), Proteïncysteïn durch Erhitzen mit Wasser auf 140° in α-Thiomilchsäure: $CH^3—CH.SH—CO.OH$, über (Mörner).

Das **Cystin**: $(CH^2.S—CH.NH^2—CO.OH)^2$, findet sich in Spuren im normalen Harn (Baumann), ferner zuweilen in der Leber, in den Nieren, in den Harnsedimenten, sowie in den Nieren- und Blasensteinen: Cystinsteine. Dasselbe findet sich in reichlicher Menge in den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Hornsubstanz und namentlich der Haare; Menschenhaare liefern 14 Proz., Roßhaare 8 Proz., Rinderklauen 5,4 Proz. Cystin (Buchtala).

Zur Darstellung des Cystins zerreibt man die Cystinsteine, erwärmt das Pulver mit Ammoniaklösung von 10 Proz. und säuert das Filtrat mit Essigsäure an.

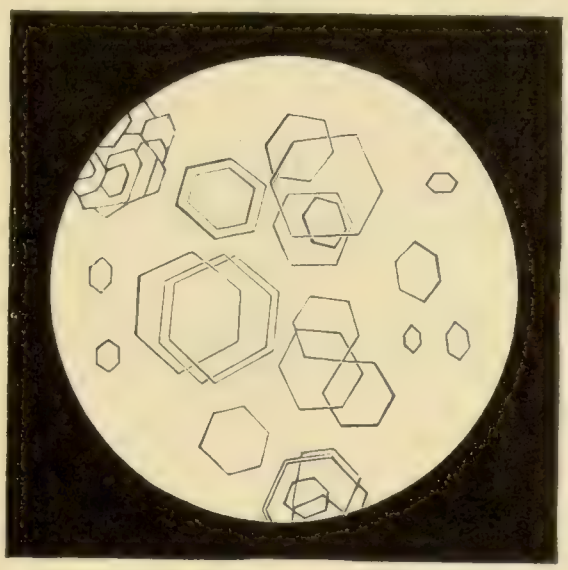
Zur Gewinnung von Cystin aus Haaren erhitzt man 250 g mit Seifenwasser gewaschene, dann getrocknete und mit Äther entfettete Menschenhaare in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben mit 500 g rauchender Salzsäure und 500 g Wasser 168 Stunden im Wasserbade. Die erzielte Lösung werde alsdann filtriert, im Vakuum eingeengt, unter Abkühlung mit starker Natronlauge schwach alkalisch gemacht und nach Zusatz von Alkohol mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach zweitägigem Stehen ist der Niederschlag zu sammeln und mit Wasser und Alkohol so lange auszuwaschen, bis das Filtrat mit Natronlauge und Bleiacetat keine Schwarzfärbung mehr liefert. Der ausgewaschene Niederschlag werde hierauf in Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. unter Erwärmen gelöst und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Die erste Kristallisation besteht aus nahezu reinem Cystin, die zweite und dritte

ist mit Tyrosin verunreinigt (Buchtala). Die Trennung des Cystins vom Tyrosin geschieht nach Mörner dadurch, daß man die nicht zu verdünnte Lösung in Ammoniak im Vakuum derartig einengt, daß noch ein Teil des Ammoniaks zurückbleibt; das Cystin bleibt dann fast vollständig in der Lösung.

In inaktiver Form wird das Cystin erhalten durch Erhitzen von Benzoyl-Serinäther mit P^2S^5 auf 120°, Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure und Schütteln der filtrierten, i-Cysteïn enthaltenden Lösung mit Luft (E. Erlenmeyer).

Das Cystin bildet ein weißes, kristallinisches, aus mikroskopisch kleinen Nadeln oder Blättchen bestehendes Pulver, welches kaum in Wasser und verdünnter Essigsäure, gar nicht in Alkohol löslich ist. Mineralsäuren, Ätzalkalien und Ammoniakflüssigkeit lösen dasselbe leicht auf. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Ammoniak scheidet sich das Cystin in charakteristischen, nur durch das Mikroskop erkennbaren, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen (Fig. 40) ab [1]). In salzsaurer Lösung stark linksdrehend [2]).

Fig. 40.



Das Cystin unterscheidet sich von der Harnsäure, welche unter dem Mikroskop bisweilen ähnliche Formen zeigt, durch das Fehlen der Murexidreaktion (s. dort), sowie durch die Zersetzung, welche es durch kochende Kalilauge, unter Bildung von Schwefelkalium, erleidet. Letzteres läßt sich leicht durch Zusatz von Bleiacetat (Schwarzfärbung), sowie durch Nitroprussidnatrium (Violettfärbung) nachweisen.

β-Chlorpropionsäure: $CH^2Cl—CH^2—CO.OH$, und β-Brompropionsäure: $CH^2Br—CH^2—CO.OH$, werden erhalten durch Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit Chlor- bzw. Bromwasser, oder durch Einwirkung von rauchender Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure auf Acrylsäure: $C^3H^4O^2$ —. Farblose Kristalle, welche bei 40,5° bzw. bei 61,5° schmelzen.

β-Jodpropionsäure: $CH^2J—CH^2—CO.OH$, wird erhalten durch Behandlung von wässeriger Glycerinsäure mit Zweifach-Jodphosphor, oder von Acrylsäure mit Jodwasserstoffsäure.

Die durch Oxydation des Glycerins erhaltene, von Salpetersäure befreite sirupförmige rohe Glycerinsäure werde mit Wasser bis zum spez. Gew. 1,26

---

[1]) Nach C. Neuberg und P. Mayer soll das Cystin der Cystinsteine, entgegen den früheren Beobachtungen, stets in Nadeln, das aus Proteïnstoffen gebildete dagegen in sechsseitigen Tafeln kristallisieren.

[2]) Steincystin: $[\alpha]_D = -205{,}9°$; Proteïncystin: $[\alpha]_D = -224°$. Abderhalden fand für Steincystin, gelöst in N. Salzsäure, $[\alpha]_D = -213{,}9$ bis 224°. Dem Proteïncystin soll nach Friedmann die Formel I, dem Steincystin nach C. Neuberg und P. Mayer die Formel II zukommen:

$$\begin{matrix} CH^2.S—CH.NH^2—CO.OH \\ CH^2.S—CH.NH^2—CO.OH \end{matrix}$$

I.

$$\begin{matrix} CH^2.NH^2—CH.S—CO.OH \\ CH^2.NH^2—CH.S—CO.OH \end{matrix}$$

II.

verdünnt und hiervon 30 ccm auf Jodphosphor (aus 50 g Jod und 6,5 g gewöhnlichen Phosphors in einer Kohlensäureatmosphäre bereitet) gegossen. Die entweder freiwillig oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaktion vollzieht sich unter heftiger Entwickelung von Jodwasserstoff, welchen man durch ein Gasentbindungsrohr in Wasser leitet. Ist dieselbe vorüber, so erwärme man im Wasserbade bis zum Aufhören der HJ-Entwickelung. Das erkaltete Reaktionsprodukt erstarrt zu einem Kristallbrei hellgelb gefärbter Jodpropionsäure (V. Meyer). Glänzende, bei 82° schmelzende Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind.

Ammoniak führt die β-Halogenpropionsäuren in β-Amidopropionsäure: $CH^2.NH^2—CH^2—CO.OH$ (β-Alanin), über, eine in schwach süßlich schmeckenden Prismen kristallisierende, bei 196° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Nebenbei entsteht β-Dilactamidsäure: $NH<\begin{matrix}CH^2—CH^2—CO.OH\\CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, als eine strahlig kristallisierende, leicht lösliche Masse. Leichter läßt sich das β-Alanin darstellen durch Oxydation von Succinimid mit Natriumhypobromit in alkalischer Lösung.

Isomer mit dem α- und β-Alanin soll die im rohen Schellack vorkommende Sarkosinsäure: $C^3H^7NO^2$, sein, welche in Wasser leicht lösliche Schuppen, die bei 195° schmelzen, bildet. Salpetrige Säure bildet daraus Milchsäure (Hertz).

Von dem β-Alanin leitet sich, ähnlich wie von dem α-Alanin (s. S. 453), ein Oxy- und Thioalanin ab:

$CH^2.NH^2$	$CH^2.NH^2$	$CH^2.NH^2$	$CH^2.NH^2$ $CH^2.NH^2$
CH^2	$CH.OH$	$CH.SH$	$CH.S—S.CH$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$ $CO.OH$
β-Alanin	Isoserin	Isocysteïn	Isocystin.

Das Isoserin entsteht als Racemform ($d + l$) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β-Chlormilchsäure (s. dort) und beim Eindampfen des salpetrigsauren Salzes der Diamidopropionsäure bei 45° im Vakuum (Ellinger, Neuberg). Farblose, fast geschmacklose, bei 241° schmelzende Kristalle. $C^3H^5NO^3Cu + 3H^2O$, dunkelblaue Nadeln.

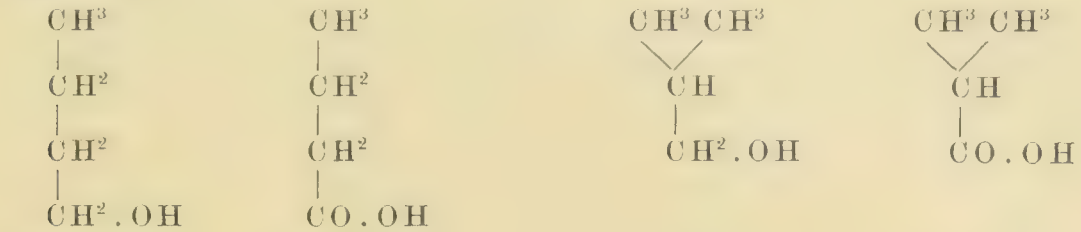
Das r-Isoserin läßt sich durch Überführung in die Benzoylverbindung in +- und —-Isoserin spalten. Farblose, bei 199° schmelzende Kristalle. $[\alpha]_D = \pm 32{,}5°$ (E. Fischer).

Isocysteïn ist aus β-Lactylharnstoff, der durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf β-Alanin entsteht, dargestellt, indem derselbe zunächst in ein Brom- und dann in ein Rhodansubstitutionsprodukt verwandelt und letzteres schließlich mit rauchender Salzsäure auf 170° erhitzt wurde. Isocysteïn liefert mit Eisenchlorid vorübergehend eine Blaufärbung. Durch Schütteln mit Luft oder durch Einwirkung von etwas Jod geht es in Isocystin über. Kristallinisches, in Wasser schwer lösliches, bei 185° schmelzendes Pulver (Gabriel).

Diamidopropionsäure: $CH^2.NH^2—CH.NH^2—CO.OH$, entsteht bei sechsstündigem Erhitzen von Dibrompropionsäure mit überschüssigem, starkem Salmiakgeist auf 100 bis 110° (Klebs). Farblose, kristallinische Masse, welche leicht in Wasser, nicht in Alkohol und in Äther löslich ist, von basischem und zugleich saurem Charakter. Läßt sich durch Überführung in die Dibenzoylverbindung, bzw. deren Chinidinsalz, in die +- und —-Komponenten spalten; $[\alpha]_D = \pm 25°$; Schmelzp. gegen 245° (E. Fischer).

Buttersäuren: $C^4H^8O^2$ oder $C^3H^7—CO.OH$.

Von den Säuren der Zusammensetzung $C^4H^8O^2$ sind zwei Isomere bekannt, welche den beiden primären Butylalkoholen: $C^4H^{10}O$ (vgl. S. 282) entsprechen:



Normalbutyl-Alkohol | Normal-Buttersäure | Isobutyl-Alkohol | Iso-Buttersäure.

A. Normal-Buttersäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CO.OH$.

Molekulargewicht: 88 (*88,06 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 54,51; H: 9,15; O: 36,34.)

Syn.: *Acidum butyricum*, Propylcarbonsäure, gewöhnliche Buttersäure, Gärungsbuttersäure, Buttersäurehydrat, Butansäure.

Geschichtliches. Die Normal-Buttersäure ist zuerst von Chevreul (1814) als ein Bestandteil der Kuhbutter aufgefunden und isoliert worden. Pelouze und Gélis erhielten dieselbe zuerst durch Gärung.

Vorkommen. Die Normal-Buttersäure findet sich zum Teil frei, zum Teil in Form von Salzen und Äthern, in manchen tierischen und pflanzlichen Sekreten, wie z. B. im Schweiß (Schottin), in den Exkrementen (Rebling), in der Muskelflüssigkeit, in der Milz (Scherer), im Drüsensafte vieler Laufkäfer (besonders der Carabusarten; Pelouze), in den alten Früchten von *Sapindus saponaria*, *Tamarindus indica* und *Gingko biloba* (Gorup-Besanez), im Tabak (Zeise), in den Blüten von *Anthemis nobilis*, *Arnica montana*, *Tanacetum vulgare* (Krämer) usw. Es ist jedoch noch zweifelhaft, ob diese Vorkommnisse der Buttersäure sämtlich solche der Normal-Buttersäure sind, oder ob sie zum Teil als solche der Isobuttersäure zu bezeichnen sind. Als Glycerinäther (Butyrin) findet sich die Normal-Buttersäure in der Butter und in dem Fliegenpilz, als Hexyläther in dem ätherischen Öle von *Heracleum giganteum* (Franchimont, Zincke), als Octyläther in dem ätherischen Öle von *Pastinaca sativa* (van Renesse).

Normal-Buttersäure findet sich ferner unter den Produkten der Fäulnis und der Oxydation der Eiweißstoffe, des Leimes usw., der trockenen Destillation der Braunkohle, des Holzes, Torfes, Bernsteins usw. Sie kommt daher vor im rohen Holzessig, im faulenden Käse, sowie unter den Produkten der Buttersäuregärung des Zuckers. Auch aus Glycerin, Mannit, Dulcit wird Normal-Buttersäure durch Spaltpilzgärung (*Bacillus subtilis*, *B. boocopricus*) gebildet (Fitz).

Die Normal-Buttersäure entsteht bei der Oxydation des Coniins, sowie des Normal-Butylalkohols, und beim Kochen von Butyronitril (Cyanpropyl): $C^3H^7—CN$, mit Kalilauge. Auch beim Schmelzen von Acetylenpalladium mit Kalihydrat entsteht Normal-Buttersäure (Makowska).

Darstellung. Zur Darstellung größerer Mengen von Normal-Buttersäure bedient man sich ausschließlich der Buttersäuregärung des Zuckers (vgl. S. 279). Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker in 13 Litern heißen Wassers unter Zusatz von 15 g Weinsäure. Nach mehrtägigem Stehen bei mäßiger Wärme fügt man zu dieser Lösung 100 g alten, in Fäulnis über-

gegangenen Käse, welcher in 4 kg abgerahmter, saurer Milch verteilt ist, sowie $1^1/_2$ kg Schlämmkreide, und überläßt dann das Gemisch, unter öfterem Umrühren, sich selbst bei einer Temperatur von 30 bis 35° (Bensch).

Durch die Einwirkung der Weinsäure wird zunächst der Rohrzucker in ein Gemisch von Trauben- und Fruchtzucker, in Invertzucker, verwandelt, welcher unter dem Einfluß der in dem faulenden Käse enthaltenen Milchsäurebakterien in Milchsäure zerfällt, die ihrerseits von dem gleichzeitig vorhandenen Calciumcarbonat zu Calciumlactat gebunden wird:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3}$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3} + 2\,CaCO^3 = \underset{\text{Calciumlactat.}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + 2\,CO^2 + 2\,H^2O$$

Nach etwa 14 Tagen gesteht daher die anfangs dünnflüssige Masse zu einem steifen Brei von Calciumlactat. Läßt man dann letzteres mit dem als Ferment angewendeten faulenden Käse bei etwa 35° noch längere Zeit in Berührung, so verflüssigt sich die Masse, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff, allmählich wieder, indem das zunächst entstandene Calciumlactat unter dem Einfluß der Buttersäurebakterien (siehe S. 279) in Calciumbutyrat verwandelt wird:

$$\underset{\text{Calciumlactat}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + H^2O = \underset{\text{Calciumbutyrat.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H$$

Hat die Gasentwickelung aufgehört, so führt man das gebildete Calciumbutyrat durch Zusatz von Natriumcarbonat (auf 3 kg angewendeten Zuckers etwa 4 kg kristallisierte Soda) in Natriumbutyrat über. Die hierbei resultierende Lösung letzteren Salzes wird alsdann auf ein sehr kleines Volum eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig mit einem geringen Überschusse eines Gemisches gleicher Teile Wasser und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die rohe Buttersäure größtenteils als ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Nach dem vollständigen Erkalten wird hierauf die rohe Säure abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Aus der von der rohen Buttersäure getrennten wässerigen Flüssigkeit kann durch Destillation eine wässerige Lösung von Buttersäure erhalten werden, aus welcher, nach Neutralisation mit Soda und Eindampfen, durch Schwefelsäure eine neue Menge Buttersäure ausgeschieden wird.

Zweckmäßiger dürfte es sein, die Buttersäuregärung durch Reinkulturen von Buttersäurebakterien, welche Kohlehydrate in Buttersäure zu verwandeln vermögen, einzuleiten.

Neben Buttersäure entstehen bei ersterer Darstellungsweise auch gleichzeitig N.-Butylalkohol und Mannit, sowie Essigsäure, Capronsäure und noch kohlenstoffreichere Homologe, von denen die Buttersäure nur durch wiederholte Rektifikation vollständig zu trennen ist.

Im reinen Zustande wird die Normal-Buttersäure erhalten, wenn man den zwischen 155 und 165° übergehenden Teil in Wasser löst, das etwa ungelöste Öl abfiltriert und das Filtrat mit Kalkmilch sättigt. Dampft man alsdann die geklärte Lösung des Calciumbutyrats ein, so scheidet sich letzteres bei genügender Konzentration kristallinisch als Schaum an der Oberfläche ab und kann dann nach dem Abschöpfen und Auswaschen mit wenig heißem Wasser weiter zur Darstellung der Normal-Buttersäure, wie oben erörtert, dienen.

Auch durch Überführung der rohen Buttersäure in Buttersäure-Äthyläther (s. dort), Zerlegen des bei 120 bis 121° konstant siedenden Anteils durch Kochen mit Natronlauge, Eindampfen des gebildeten Natriumbutyrats und Behandeln desselben, wie oben erörtert ist, läßt sich chemisch reine Buttersäure gewinnen.

Eigenschaften. Die Normal-Buttersäure ist eine farblose, unangenehm ranzig riechende, ätzende Flüssigkeit, welche bei — 19° zu einer perlmutterglänzenden, bei — 7,9° schmelzenden Masse erstarrt (Linnemann). Sie siedet bei 162 bis 163° und besitzt bei 14° ein spez. Gew. von 0,958. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt sich die Buttersäure, sie wird jedoch aus der wässerigen Lösung durch Sättigung letzterer mit leicht löslichen Salzen ölförmig abgeschieden. Die so abgeschiedene Säure enthält Wasser, sie entspricht in ihrer Zusammensetzung annähernd dem Hydrate: $C^4H^8O^2 + H^2O$ oder $C^3H^7—C(OH)^3$, dem Butyryltrihydrat.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert die Normal-Buttersäure: Bernsteinsäure, mit Chromsäure: Essigsäure, CO^2 und H^2O, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und $CO^2 + H^2O$.

Chlor und Brom wirken substituierend auf die Normal-Buttersäure ein unter Bildung von Mono-, Di- und Trihalogenbuttersäuren. Die normalbuttersauren Salze — Normal-Butyrate — sind, mit Ausnahme der Silber- und Quecksilberoxydulverbindung, in Wasser leicht löslich. Meist lösen sie sich auch in Alkohol. Von Wasser werden sie nur langsam benetzt und zeigen daher häufig eine rotierende Bewegung, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Besonders charakteristisch für die Normal-Buttersäure ist das Calcium- und das Silbersalz, welche zur Identifizierung der Normal-Buttersäure, bzw. zur Trennung von der Isobuttersäure dienen.

Normal-Calciumbutyrat: $(C^3H^7—CO.O)^2Ca + H^2O$, bildet feine, durchsichtige Nadeln, die sich bei 17° in $5\frac{1}{2}$ Tln. Wasser lösen. Erhitzt man eine derartige, kalt gesättigte Lösung, so scheidet sich bei 70° daraus fast alles Calciumbutyrat kristallinisch ab, um beim Erkalten sich wieder zu lösen.

Normal-Silberbutyrat: $C^3H^7—CO.OAg$, entsteht als ein weißer, kristallinischer Niederschlag beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen anderer Butyrate mit Silbernitrat. Bei 16° löst es sich in 242 Tln. Wasser.

Normal-Baryumbutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Ba$, bildet wasserfreie, leicht lösliche, blättrige Kristalle.

Normal-Kupferbutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Cu + H^2O$, entsteht als blaugrüner Niederschlag durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit Alkalibutyrat.

α-Amidobuttersäure: $CH^3—CH^2—CH.NH^2—CO.OH$, durch Einwirkung von NH^3 auf α-Brombuttersäure darstellbar, bildet süßschmeckende, gegen 300° sublimierende Blättchen; spaltbar durch das Morphinsalz der Benzoylverbindung in +- und —-α-Amidobuttersäure von $[\alpha]_D = \pm 14{,}5°$, über 300° sublimierend. β-Amidobuttersäure: $CH^3—CH.NH^2—CH^2—CO.OH$, aus β-Methyl-β-Lactylharnstoff dargestellt: farblose, bei 184° schmelzende Nadeln; aus Amidocrotonsäure und NH^3 dargestellt: zerfließliche, gegen 156° schmelzende Masse. γ-Amidobuttersäure: $CH^2.NH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$, Piperidinsäure, durch Oxydation von Piperidylurethan mit HNO^3 dargestellt: farblose, bei 183 bis 184° schmelzende Blättchen, beim Schmelzen Pyrrolidon (s. dort) liefernd.

Jod-Amidobuttersäure, $C^4H^6J(NH^2)O^2$, soll die Jodgorgosäure sein, die beim Kochen des Achsenskeletts von *Gorgonia Cavolini* mit Barytwasser entsteht. Farblose Täfelchen (Drechsel), s. auch Jodtyrosin.

Die Normal-Buttersäure findet besonders in Gestalt ihres Äthyläthers, als Ananasessenz (s. dort), Verwendung.

B. Isobuttersäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH—CO.OH.$

Syn.: Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure.

Die Isobuttersäure findet sich in den menschlichen Exkrementen (Brieger), in dem Johannisbrot, den Früchten von *Siliqua dulcis* (Grünzweig), in der Wurzel von *Arnica montana* (Sigel), als Isobutyläther im Römisch-Kamillenöl (Kopp, Köbig), sowie als Glycerid im Crotonöl (Geuther, E. Schmidt). Das Johannisbrot enthält auch Normal-Buttersäure.

Die Isobuttersäure wird erhalten durch Kochen von Isobutyronitril: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH.CN$ (Cyanisopropyl), mit Kalilauge und durch Oxydation des in dem Fuselöle enthaltenen Isobutylalkohols. Die Isobuttersäure ist eine farblose, weniger unangenehm als die Normal-Buttersäure riechende Flüssigkeit, welche bei 154° siedet, bei —79° schmilzt (Massot) und bei 20° ein spez. Gew. von 0,9503 besitzt. Sie löst sich erst in 5 Tln. Wasser von 20° und wird durch Salze leicht wieder aus dieser Lösung abgeschieden. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt die Isobuttersäure leicht in Essigsäure, Kohlensäureanhydrid und Aceton. Kaliumpermanganat führt die Isobuttersäure in alkalischer Lösung in Oxyisobuttersäure (s. dort) über: Nachweis neben Normal-Buttersäure; konzentrierte Salpetersäure erzeugt beim Kochen Dinitropropan: $C^3H^6(NO^2)^2$, Siedep. 189°.

Das Calciumisobutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5\,H^2O$, kristallisiert in Prismen, die in heißem Wasser leichter löslich sind als in kaltem (in 2,8 Tln. bei 18°). Das Silberisobutyrat: $C^4H^7AgO^2$, löst sich bei 16° schon in 110 Tln. Wasser. Das Baryumisobutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Ba + {}^1/_2\,H^2O$, bildet sehr leicht lösliche, monokline Kristalle.

α-Amidoisobuttersäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C(NH^2)—CO.OH$, bildet süßschmeckende, monokline Tafeln, die bei 280° sublimieren, ohne zu schmelzen.

Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$ oder $C^4H^9—CO.OH$.

Molekulargewicht: 102 (*102,08 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 58,78, H: 9,88; O: 31,34.)

(Butylcarbonsäuren, Pentylsäuren.)

Die der Theorie nach möglichen und auch wirklich bekannten vier Säuren der Formel $C^5H^{10}O^2$ entsprechen den vier theoretisch möglichen, primären Amylalkoholen: $C^5H^{12}O$ (vgl. S. 283):

CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH^2 | $CO.OH$	$CH^3\ CH^3$ \ / CH | CH^2 | $CO.OH$	CH^3 | $CH^2\ CH^3$ \ / CH | $CO.OH$	CH^3 | $CH^3—C—CH^3$ | $CO.OH$
Normale Valeriansäure	Isovaleriansäure	Methyl-Äthyl-Essigsäure	Trimethyl-Essigsäure.

A. Normale Valeriansäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Normal-Pentylsäure, Normal-Butylcarbonsäure, Normal-Propylessigsäure), findet

sich in kleiner Menge im rohen Holzessig (Krämer, Grodzki). Sie entsteht bei der Zersetzung des Normal-Butylcyanids: $C^4H^9—CN$, durch Kalilauge, bei der Spaltpilzgärung von Calciumlactat (Fitz), beim Erhitzen von Propylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, auf 170°, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Lävulinsäurelösung (Wolff). Letztere beiden Wege der Darstellung sind die bequemsten.

Die Normalvaleriansäure ist eine farblose, nach Buttersäure riechende Flüssigkeit, welche bei — 59° schmilzt (Massot). Sie siedet bei 184 bis 185° und besitzt ein spez. Gew. von 0,9415 bei 20°. Sie löst sich erst in der 27fachen Menge Wassers.

α-Amido-Normalvaleriansäure: $C^4H^8(NH^2)—CO.OH$ (Butalanin), entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Brom-Normalvaleriansäure. Farblose, glänzende, sublimierbare, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

γ-Amido-Normalvaleriansäure: $CH^3—CH(NH^2)—CH^2—CH^2—CO.OH$, entsteht bei der Reduktion des Antithermins (s. dort) mit Natriumamalgam; farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 193° schmelzende Kristalldrusen (Tafel).

δ-Amido-Normalvaleriansäure: $CH^2(NH^2)—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$, Homopiperidinsäure, entsteht bei der Fäulnis von Fibrin und von Fleisch (Salkowski). Ihre Benzoylverbindung wird gebildet bei der Oxydation von Benzoylpiperidin mit $KMnO^4$. Perlmutterglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, bei 157 bis 158° schmelzend, dabei in Piperidon (s. dort) übergehend. Das Goldsalz: $C^5H^{11}NO^2$, $HCl + AuCl^3 + H^2O$ bildet orangefarbene, monokline, bei 86 bis 87° schmelzende Kristalle.

Als α-, δ-Diamidovaleriansäure: $C^5H^8(NH^2)^2O^2$, ist das Ornithin anzusprechen, welches beim Kochen der Ornithursäure: $C^5H^8(NH.C^7H^5O)^2O^2$, mit Salzsäure, neben Benzoësäure (Jaffé), sowie, neben Harnstoff, beim Kochen von Arginin (s. dort) mit Barytwasser (E. Schultze, E. Winterstein) gebildet wird. Hygroskopische, stark alkalisch reagierende Kristallmasse, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Geht bei der Fäulnis in Putrescin (s. dort) über. Das salzsaure Ornithin ist rechtsdrehend. Das synthetisch und durch Fäulnis von Arginin dargestellte Ornithin ist optisch inaktiv.

Die Ornithursäure findet sich in den Hühnerexkrementen nach Benzoësäurefütterung. Farblose, bei 182° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Äther sehr schwer löslich, in siedendem Alkohol leicht löslich sind.

Melolonthin: $C^5H^{12}N^2SO^3$, findet sich neben Leucin, Sarkin und Xanthin in den Maikäfern. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, seidenglänzende Nadeln. Mineralsäuren und Ätzalkalien lösen es leicht auf (Schreiner).

B. Isovaleriansäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CO.OH$. (Isopentylsäure, Isobutylcarbonsäure, Isopropylessigsäure.) Die Isovaleriansäure kommt in Begleitung von optisch aktiver Methyl-Äthyl-Essigsäure in der Natur ziemlich verbreitet vor (s. unten). Sie findet sich ferner in den Produkten der trockenen Destillation des Fichtenharzes (Renard), sowie als Glycerid im Crotonöl (Berendes, E. Schmidt). Sie wird dargestellt durch Oxydation des Isoamylalkohols und durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanisobutyl: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CN$.

Die Isovaleriansäure ist eine farblose, unangenehm nach Baldrian und faulem Käse riechende, ätzende Flüssigkeit, welche sich in etwa 30 Tln.

Wasser löst. Sie schmilzt bei -51^0 (Massot), sie siedet bei 175^0 und besitzt bei $17{,}5^0$ ein spez. Gew. von 0,9309. Mit Wasser geschüttelt, bildet die Isovaleriansäure ein Hydrat:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CO\,.\,OH + H^2O \text{ oder } \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-C(OH)^3,$$

das Isovaleryltrihydrat.

Die isovaleriansauren Salze — Isovalerianate — sind frisch dargestellt und im trockenen Zustande fast geruchlos; beim Aufbewahren, besonders bei Luftzutritt, nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der Valeriansäure an, indem sie sich teilweise in basisches Salz verwandeln. Sie fühlen sich zum Teil fettig an und reagieren in wässeriger Lösung, infolge hydrolytischer Spaltung, meist schwach sauer. Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser sehr leicht löslich, in geringerer Menge dagegen lösen sich die Metallsalze. Letztere zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie im allgemeinen in der Kälte löslicher sind als in der Wärme. Kalt gesättigte wässerige Lösungen scheiden daher beim Erwärmen beträchtliche Mengen des gelösten Salzes aus, um beim Erkalten, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt war, dasselbe größtenteils wieder zu lösen. Hat man jedoch die Lösungen der Metallsalze längere Zeit bis auf etwa 100^0 erwärmt, so bleibt beim Abkühlen eine reichliche Menge von basischem Salze ungelöst.

Das Kalium- und Natriumsalz der Isovaleriansäure zeichnen sich nicht durch besondere Kristallisationsfähigkeit aus. Die bei mäßiger Wärme eingedampften Lösungen erstarren allmählich im Vakuum zu einer steifen Gallerte, welche sich schließlich in eine weiße, hygroskopische Masse verwandelt. Das Ammoniumsalz der Isovaleriansäure erleidet schon bei der Verdunstung eine Zersetzung, so daß schließlich nur eine saure, sirupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die über Schwefelsäure allmählich erstarrt.

Calciumisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3\,H^2O$, bildet ziemlich luftbeständige, nadelförmige Kristalle. Baryumisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Ba$ kristallisiert in leicht löslichen Blättchen. Zinkisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2\,H^2O$, bildet große, glänzende, sich fettig anfühlende, weiße Blätter. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich ein unlösliches, basisches Salz ab. Manganisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2\,H^2O$, kristallisiert in dünnen, leicht löslichen, rötlichen Blättchen. Kupferisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, bildet ein grünes, kristallinisches Pulver, welches sich bei freiwilligem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in dunkelgrüne, würfelartige, schwer lösliche Kristalle verwandeln läßt. Silberisovalerianat: $C^5H^9AgO^2$, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

α-Amidoisovaleriansäure, Valin, findet sich in rechtsdrehender Form unter den Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe, in den Keimlingen der Wicken und Lupinen (E. Schultze), sowie in der Bauchspeicheldrüse und der Milz des Ochsen (Gorup-Besanez). Aus α-Bromisovaleriansäure und NH^3 dargestellt, bildet sie farblose, beim Erhitzen sublimierende, süßschmeckende Blättchen; durch Überführung der Formylverbindung in das Brucinsalz spaltbar in eine +- und —-Form, von denen die +-Form mit der naturellen Säure identisch ist (E. Fischer). β-Amidoisovaleriansäure, durch Oxydation von Diacetonamin dargestellt, bildet glasglänzende, bei 217^0 schmelzende Kristalle (aus Äther-Alkohol).

C. Methyl-Äthyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3-CH^2\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CO\,.\,OH$, findet sich als zusammengesetzter Äther in den Früchten von *Angelica Archangelica* (R. Müller), sowie in optisch aktiver, rechtsdrehender Modifikation als

Begleiter der Isovaleriansäure vor (s. unten). Auch in den Röstprodukten des Kaffees scheint Methyl-Äthyl-Essigsäure enthalten zu sein (E. Erdmann). In inaktiver Form entsteht sie bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf das Additionsprodukt der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure mit Jodwasserstoff, die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure, sowie beim Erhitzen der Methyl-Äthyl-Malonsäure: $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C(CO.OH)^2$. Beim Erhitzen des sauren Brucinsalzes letzterer Säure entsteht Methyl-Äthyl-Essigsäure, in welcher die Linksform prävaliert (Marckwald).

Die inaktive Methyl-Äthyl-Essigsäure bildet eine farblose, schwach nach Baldrian riechende Flüssigkeit, welche bei 173 bis 175° siedet und bei 17° ein spez. Gew. von 0,9405 besitzt, sie erstarrt bei — 17° noch nicht. Die Salze der inaktiven Methyl-Äthyl-Essigsäure zeigen, soweit sie untersucht sind, eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Isovaleriansäure.

Das Calciumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$, bildet farblose, leicht lösliche, leicht verwitternde Nadeln. Das Baryumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ba$, ist bis jetzt nicht im kristallisierten Zustande erhalten worden. Das Zinksalz: $(C^5H^9O^2)^2Zn$, bildet wasserfreie, weiße, seidenglänzende Nadeln. Das Mangansalz ist nicht kristallisierbar. Das Kupfersalz: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, ist ein blaugrünes, kristallinisches Pulver. Das Silbersalz: $C^5H^9AgO^2$, bildet federförmige, ziemlich lichtbeständige Kristalle.

Eine optisch aktive, rechtsdrehende Modifikation der Methyl-Äthyl-Essigsäure findet sich, wie bereits erwähnt, in wechselnden Mengen in der natürlich vorkommenden Valeriansäure (s. unten). Dieselbe entsteht nach Taverne als Spaltungsprodukt des Convolvulins (s. dort). Aus der naturellen Valeriansäure ist die +-Methyl-Äthyl-Essigsäure bis jetzt noch nicht im reinen Zustande dargestellt, dagegen ist es Schütz und Marckwald gelungen, die inaktive Methyl-Äthyl-Essigsäure durch Überführung in das gut kristallisierende Brucinsalz in ihre optischen Komponenten: Rechts- und Links-Methyl-Athyl-Essigsäure, zu spalten. Diese beiden optisch aktiven Säuren: $[\alpha]_D = \pm 17{,}85°$, zeigen im Siedepunkte, in dem spez. Gew. und in der Zusammensetzung der Salze nur unwesentliche Verschiedenheiten von der inaktiven Methyl-Äthyl-Essigsäure.

D. Trimethylessigsäure: $(CH^3)^3 \vdots C—CO.OH$ (Pivalinsäure), wird erhalten durch Kochen des Cyantrimethylmethyls: $(CH^3)^3 \vdots C.CN$ (Trimethylcarbincyanürs), mit Kalilauge oder Salzsäure, sowie durch Oxydation des Pinakolins. 20 g Pinakon (s. S. 371) werden zu diesem Zwecke mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler ein bis $1^1/_2$ Stunden im schwachen Sieden erhalten, wodurch sich Pinakolin: $\begin{matrix}CH^3\text{———}\\(CH^3)^3C—\end{matrix}\!>\!CO$, als gelbliches Öl abscheidet, die erkaltete Flüssigkeit wird alsdann mit 35 g gepulverten Kaliumdichromats und einem Gemisch aus 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 g Wasser versetzt, und hierauf drei bis fünf Stunden lang schwach gekocht. Die grüne Flüssigkeit ist alsdann mit Äther auszuschütteln oder zu destillieren und die gewonnene Trimethylessigsäure durch Überführung in ihr Natriumsalz zu reinigen (Reformatzky).

Die Trimethylessigsäure kristallisiert in farblosen Blättchen, welche bei 35,5° schmelzen. Sie siedet bei 163,8°. 1 Tl. derselben löst sich bei 20° in 40 Tln. Wasser. Das Calciumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$, und das Baryumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ba + 5H^2O$, bilden seidenglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Offizinelle Valeriansäure.

Syn.: *Acidum valerianicum officinale*, Baldriansäure, gewöhnliche Valeriansäure, Delphinsäure.

Die Valeriansäure, welche als *Acidum valerianicum* noch beschränkte arzneiliche Anwendung findet und zu diesem Zwecke zum Teil aus der Baldrianwurzel, zum Teil aus Gärungsamylalkohol bereitet wird, ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge aus (optisch inaktiver) Isovaleriansäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2—CO.OH$, mit kleineren oder größeren Quantitäten der optisch aktiven, rechtsdrehenden Modifikation der Methyl-Äthyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CO.OH$ (s. auch S. 462 u. f.). Aus einem gleichen oder sehr ähnlichen Gemenge scheinen alle natürlich vorkommenden Valeriansäuren zu bestehen.

Geschichtliches. Die Baldriansäure[1]) ist 1817 durch Chevreul im Trane der Delphine und Robben entdeckt und zunächst als Delphinsäure oder Phocaensäure bezeichnet worden. Pentz (1829) und später Grote (1831) fanden dieselbe in der Baldrianwurzel. Die Eigenschaften der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure wurden zuerst von Trommsdorff (1832 und 1833), später von Erlenmeyer und Hell (1871) festgestellt. Die Darstellung der Baldriansäure aus Amylalkohol lehrten gleichzeitig Dumas, Stas und Cahours (1843).

Vorkommen. Die Baldriansäure findet sich im Tier- und Pflanzenreiche, teils frei, teils in Salzen, teils in Gestalt zusammengesetzter, leicht zersetzbarer Äther, in ziemlich großer Verbreitung. Sie kommt frei vor, z. B. im Schweiße (Brendecke), zuweilen im Harn (Frerichs) und in einigen anderen tierischen Sekreten. Als Glycerid ist sie vorhanden in dem Trane der Delphine und anderer Seetiere.

In vielen Pflanzen finden sich zusammengesetzte Äther der Baldriansäure, welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht zerfallen, so daß infolgedessen freie Baldriansäure mit überdestilliert. So liefern Baldriansäure z. B. die Wurzeln des Baldrians (s. oben), der Angelica (Meyer, Zenner) und der *Athamanta oreoselinum* (Winckler), die Beeren und die Rinde von *Viburnum opulus* (Chevreul, Krämer), die Blüten von *Anthemis nobilis* (Gerhardt), der Hopfen (Personne), die Früchte von *Gingko biloba* (Béchamp), das *Asa-foetida*-Harz (Hlasiwetz), der Splint von *Sambucus nigra* (Krämer) und verschiedene andere Pflanzen.

Baldriansäure entsteht ferner bei der Oxydation vieler Fette, des Leimes und der Eiweißstoffe, sowie beim Schmelzen derselben mit Kaliumhydroxyd. Auch unter den Produkten der Fäulnis des Leimes und der Albuminate, sowie unter denen der trockenen Destillation des Holzes und der Braunkohle tritt stets Baldriansäure neben anderen Fettsäuren auf.

---

[1]) Zum Unterschiede von den einheitlichen Valeriansäuren soll die offizinelle Säure in nachstehendem als „Baldriansäure“ bezeichnet werden.

Darstellung.

α) Aus Baldrianwurzel. *Acidum valerianicum e radice paratum.* In einer geräumigen kupfernen Destillierblase übergieße man 1 Tl. zerkleinerter Baldrianwurzel mit 5 Tln. Wasser, welches mit etwas Phosphorsäure angesäuert ist, und destilliere über freiem Feuer 2 Tle. ab. Den Destillationsrückstand übergieße man alsdann nochmals mit 3 Tln. Wasser und destilliere abermals 2 Tle. ab. Um die Destillate von dem mit übergehenden ätherischen Öle zu befreien, sammle man dieselben in einer Florentiner Flasche (siehe ätherische Öle). Die auf diese Weise gewonnenen Destillate neutralisiere man mit Soda, verdampfe die Lösung zur Trockne, bringe das zurückbleibende trockene baldriansaure Natrium in eine mit Kühlvorrichtung versehene, tubulierte Retorte und übergieße dasselbe mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, welche zuvor mit einem gleichen Gewichte Wasser gemischt ist, daß auf 6 Tle. des trockenen Salzes 5 Tle. konzentrierter Schwefelsäure zur Anwendung gelangen. Nachdem die Mischung einige Zeit gestanden, destilliere man dieselbe im Sandbade. Die Destillation ist zu unterbrechen, wenn keine öligen Tropfen mehr übergehen. Sobald sich das Destillat in zwei klare Schichten geteilt hat, sondere man die obere, aus Baldriansäurehydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, bestehende, von der unteren wässerigen Lösung.

Soll aus dem so gewonnenen Baldriansäurehydrate reine Baldriansäure gewonnen werden, so entwässere man dasselbe mittels Chlorcalciums und unterwerfe alsdann die Säure einer nochmaligen Destillation, bei welcher die zwischen 174 und 176° übergehenden Anteile als reine Säure gesondert werden.

Das aus der Baldrianwurzel gewonnene Baldriansäurehydrat enthält als wesentlichsten Bestandteil Isovaleriansäure neben wechselnden Mengen von rechtsdrehender Methyl-Äthyl-Essigsäure, von Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure. Die reine, von der kleinen Beimengung letzterer drei Säuren befreite *Acidum valerianicum e radice paratum* zeigt keine Verschiedenheiten von der aus Gärungsamylalkohol bereiteten Verbindung (s. unten).

β) Aus Gärungsamylalkohol. *Acidum valerianicum ex alcohole paratum.* In einer mit Rückflußkühler versehenen, aufwärts gerichteten Retorte (vgl. Fig. 39, S. 442) übergieße man 5 Tle. zerriebenen Kaliumdichromats mit 4 Tln. Wasser und trage hierin allmählich ein Gemisch aus 1 Tl. Gärungsamylalkohol (Siedep. 129 bis 131°) und 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure ein. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so erhitze man den Retorteninhalt so lange zum Sieden, bis sich aus dem Kühlrohre kein erstickender Geruch von Isoamylaldehyd: $C^5H^{10}O$, mehr bemerkbar macht. Die Retorte mit Kühlvorrichtung wird dann abwärts gerichtet und hierauf die gebildete Valeriansäure abdestilliert. Das so gewonnene Destillat neutralisiere man mit Sodalösung, hebe den abgeschiedenen Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^9—CO.OC^5H^{11}$, ab, verdampfe die klare Lösung zur Trockne und scheide aus dem zurückbleibenden baldriansauren Salze die Baldriansäure, wie oben erörtert, ab.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Baldriangeruch und von ätzend saurem Geschmack. Im vollständig entwässerten Zustande siedet sie bei 175° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,938. Nach der *Pharm. germ. Ed. I.* gelangte nicht die wasserfreie Säure: $C^5H^{10}O^2$, sondern nur deren Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, zur Anwendung, welches früher auch

wohl als Baldriansäuretrihydrat bezeichnet wurde, im Gegensatz zu der vollständig entwässerten Säure, die man als Baldriansäuremonohydrat auffaßte. Das spez. Gew. des Baldriansäurehydrats beträgt bei 15^0 0,945.

Der überwiegende, unter Umständen sogar fast ausschließliche Bestandteil der aus Gärungsamylalkohol bereiteten, in *praxi* fast nur angewendeten Baldriansäure ist die optisch inaktive Isovaleriansäure: CH^3 / CH^3 > $CH—CH^2—CO.OH$, der je nach der Natur des angewendeten Amylalkohols und je nach der Art der Oxydation kleinere oder größere Mengen von optisch aktiver, rechtsdrehender Methyl-Äthyl-Essigsäure: $CH^3—CH^2$ / CH^3 > $CH—CO.OH$, beigemischt sind. Die Anwesenheit letzterer Säure macht sich durch eine stärkere oder schwächere Drehung des polarisierten Lichtstrahles nach rechts bemerkbar.

Im allgemeinen enthält die aus Gärungsamylalkohol bereitete Baldriansäure geringere Mengen von der rechtsdrehenden Methyl-Äthyl-Essigsäure, als dies bei der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure der Fall ist, da diese optisch aktive Säure bei der Oxydation leicht unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid zersetzt wird, wogegen die Isovaleriansäure hierbei viel beständiger ist. Sieht man ab von kleinen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure, welche meist in der aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure enthalten sind, so ist die Qualität der Valeriansäuren, die in der aus Gärungsamylalkohol und aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure vorhanden sind, die gleiche, und sind die vermeintlichen Unterschiede, welche man früher zwischen denselben annahm, nur zurückzuführen auf das wechselnde Mengenverhältnis, indem Isovaleriansäure und rechtsdrehende Methyl-Äthyl-Essigsäure darin miteinander gemischt vorkommen.

Die wasserfreie Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2$, löst sich in 30 Tln. Wasser, das offizinelle Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, in 26,5 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von leicht löslichen Salzen die Säure ölartig wieder abgeschieden werden kann. In Alkohol, Äther und Ammoniak ist die Baldriansäure leicht löslich.

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird die Baldriansäure in sirupförmige Methyläpfelsäure: $C^4H^5(CH^3)O^5$, Nitrovaleriansäure: $C^5H^9(NO^2)O^2$, welche in sublimierbaren, farblosen, monoklinen Tafeln kristallisiert, und in Dinitroisopropan: $C^3H^6(NO^2)^2$ (Schmelzp. 50^0), verwandelt. Durch Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung wird die Baldriansäure in alkalischer Lösung in sirupförmige β-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2 : C(OH) —CH^2—CO.OH$, übergeführt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der offizinellen Baldriansäure ergibt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit und Flüchtigkeit derselben, sowie durch das spez. Gew. Die *Pharm. germ. Ed. I.* verlangte bei 15^0 ein spez. Gew. von 0,940 bis 0,950; das des reinen Hydrats: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, beträgt bei der gleichen Temperatur 0,945, das der entwässerten Säure: $C^5H^{10}O^2$, 0,938.

Löslichkeit. 1 g offizineller Baldriansäure mit 25 g Wasser von 15° geschüttelt, gebe eine milchig-trübe Lösung, welche jedoch auf weiteren Zusatz von 3 g Wasser sich vollkommen klärt. Ein Gehalt von Wasser, Alkohol, Essigsäure und Buttersäure würde die Löslichkeit erhöhen, ein Gehalt von Isoamylaldehyd, Isovaleriansäure-Isoamyläther, Capronsäure usw. die Löslichkeit vermindern. In Alkohol und in Äther löse sich die Baldriansäure vollkommen klar auf: Salze —, ebenso zeige sie bei der Neutralisation mit Ammoniak keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Isoamylalkohol, Isovaleriansäure-Isoamyläther —.

Essigsäure, Buttersäure. 5 g Baldriansäure werden mit 20 g Wasser stark geschüttelt, die erzielte wässerige Lösung durch ein feuchtes Filter filtriert, letztere mit Ammoniak neutralisiert und unter Umrühren mit so viel salpetersaurer Silberlösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer werde nach dem Absetzen auf einem Filter bei möglichstem Lichtabschluß gesammelt, mehrfach mit kleinen Quantitäten kalten Wassers nachgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt, über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet, dann ein genau gewogener Teil desselben (0,2 bis 0,3 g) vorsichtig im Porzellantiegel geglüht und schließlich der aus metallischem Silber bestehende Rückstand gewogen. Reines baldriansaures Silber hinterläßt beim Glühen 51,67 Proz. metallisches Silber, wogegen die Silbersalze der Buttersäure und Essigsäure, die beim Schütteln der Baldriansäure mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge besonders gelöst werden, beträchtlich mehr Silber enthalten: buttersaures Silber 55,38 Proz. Ag, essigsaures Silber 64,67 Proz. Ag.

Die Anwesenheit der Essigsäure läßt sich auch auf folgende Weise nachweisen: man neutralisiere die wässerige Lösung der Baldriansäure genau mit Ammoniak und versetze sie alsdann mit so viel verdünnter Eisenchloridlösung, als dadurch noch eine Fällung von baldriansaurem Eisen entsteht. Bei Abwesenheit von Essigsäure ist die über dem entstandenen Niederschlag stehende Flüssigkeit ungefärbt oder durch das im Überschuß angewendete Eisenchlorid blaßgelb gefärbt, anderenfalls zeigt sie eine Rotfärbung von gebildetem essigsaurem Eisenoxyd. Ameisensäure gibt die gleiche Reaktion.

Die wässerige Lösung der Baldriansäure erleide weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitratlösung: Salzsäure — eine Trübung.

Der Gehalt der Baldriansäure an reiner Säure: $C^5H^{10}O^2$, läßt sich auch leicht durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,0102 g $C^5H^{10}O^2$) ermitteln (vgl. Essigsäure).

Anwendung. Die Baldriansäure findet als Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, sowie in Gestalt einiger Salze beschränkte arzneiliche Anwendung. Der Isoamyläther derselben ist unter dem Namen „Äpfelöl“ im Gebrauch (s. dort).

Die baldriansauren Salze — Valerianate — gleichen im allgemeinen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften denen der Isovaleriansäure (s. oben). Die verhältnismäßig kleine Beimengung von optisch aktiver, rechtsdrehender Methyl-Äthyl-Essigsäure ist in dieser Beziehung meist nur von geringem Einfluß.

Das Ammoniumvalerianat: $C^5H^9(NH^4)O^2$ (*Ammonium valerianicum*), findet in Gestalt einer wässerigen Lösung — *Liquor ammonii valerianici* — zeitweilig arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieser Lösung neutralisiere

man 15 Tle. offizineller Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, mit Ammoniakflüssigkeit und verdünne alsdann die Flüssigkeit auf 100 Tle.

Die auf vorstehende Weise bereitete Lösung enthält, entsprechend dem *Liquor ammonii acetici* 15 Proz. $C^5H^9(NH^4)O^2$.

Wismutvalerianat, *Bismuthum valerianicum*, basisches Wismutvalerianat. Unter obiger Bezeichnung war nach der *Pharm. germ. Ed. I.* ein Basisch-Wismutvalerianat offizinell, dessen Zusammensetzung jedoch wohl kaum einer bestimmten Formel entsprach. Der Gehalt desselben an Wismut und an Baldriansäure war ein schwankender, je nach der Natur des angewendeten Basisch-Wismutnitrats und je nach der Temperatur, welche bei der Bereitung innegehalten wurde. Wegen dieser Unsicherheit in der Zusammensetzung ist daher dies Präparat als ein für den arzneilichen Gebrauch wenig geeignetes zu bezeichnen.

Darstellung. 32 Tle. Basisch-Wismutnitrat reibe man in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an, füge demselben eine Lösung von 9 Tln. Baldriansäure in 30 Tln. Wasser und 12 Tln. reinen, kristallisierten Natriumcarbonats zu, und digeriere alsdann das Gemisch eine Stunde lang bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten sammle man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat keine Salpetersäurereaktion mehr liefert und trockne denselben alsdann bei gewöhnlicher Temperatur.

Da zur Neutralisation von 9 Tln. der offizinellen Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, nur 10,7 Tle. kristallisierter Soda erforderlich sind:

$$2\,[C^5H^{10}O^2 + H^2O] + [Na^2CO^3 + 10\,H^2O] = 2\,C^5H^9NaO^2 + CO^2 + 13\,H^2O,$$
$$(240) \qquad (286)$$

so wird bei der Darstellung nach obigen Mengenverhältnissen nicht allein das gebildete Natriumvalerianat, sondern auch das überschüssige Natriumcarbonat zersetzend auf das Basisch-Wismutnitrat einwirken und hierdurch ein sehr basisches, d. h. an Wismut reiches, an Baldriansäure armes Präparat erhalten werden.

Eigenschaften. Das Wismutvalerianat (*Pharm. germ. Ed. I.*) ist ein weißes, nach Baldriansäure riechendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Salzsäure oder Salpetersäure, unter Abscheidung von Baldriansäure, löst. Nach der *Pharm. germ. Ed. I.* soll das Präparat ungefähr 79 Proz. Wismutoxyd: Bi^2O^3, enthalten, was bei den käuflichen Wismutvalerianaten jedoch nur selten der Fall ist (etwa 73 bis 75 Proz.).

Ein Wismutvalerianat der Formel $C^5H^9(BiO)O^2$ dürfte sich, entsprechend dem Wismutsalicylat (s. dort), durch Digestion von frisch bereitetem Wismuthydroxyd [aus 484,5 Tln. $Bi(NO^3)^3 + 5\,H^2O$ dargestellt] mit Valeriansäurehydrat (180 Tle. $C^5H^{10}O^2 + H^2O$) darstellen lassen.

Prüfung. Außer durch vorstehende Eigenschaften ergibt sich die gute Beschaffenheit des Wismutvalerianats durch folgende Kennzeichen:

Die salpetersaure Lösung des zu prüfenden Präparates werde weder durch einen Tropfen Silberlösung: Chlormetall —, noch durch einige Tropfen Baryumnitratlösung: schwefelsaures Salz — getrübt.

Beim Verdunsten eines wässerigen Auszuges des zu untersuchenden Präparates (0,5 g) verbleibe kein wägbarer, feuerbeständiger Rückstand: Natriumsalz —.

Salpetersäure. Eine Probe des Präparates werde mit Wasser angeschüttelt, die Mischung mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt und alsdann mit Eisenvitriollösung geschichtet. Es trete hierbei keine oder doch nur eine sehr schwache bräunliche Zone auf.

Zur Bestimmung des Wismutgehaltes durchfeuchte man eine genau abgewogene Menge des Präparates (etwa 1 g) in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure, verdampfe dieselbe auf einer kleinen Flamme, glühe alsdann den Rückstand und wäge das schließlich zurückbleibende Wismutoxyd: Bi^2O^3, nach dem Erkalten.

Bleivalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Pb$, wird erhalten, wenn man Baldriansäure bei mäßiger Wärme mit Bleioxyd neutralisiert. Beim Abdampfen der Lösung im Vakuum scheidet es sich in glänzenden, leicht löslichen, schuppigen Kristallen aus, welche in der Wärme leicht zersetzt werden.

Magnesiumvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Mg$ (*Magnesium valerianicum*), bildet leicht lösliche, süß schmeckende, prismatische Kristalle, wenn eine mit Magnesiumcarbonat neutralisierte Baldriansäurelösung langsam verdunstet wird.

Zinkvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$, *Zincum valerianicum.* Das Zinkvalerianat wurde zuerst von Trommsdorff (1833) dargestellt und näher untersucht. Prinz Louis Lucian Bonaparte empfahl es 1842 zum arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. a) 8 Tle. reinen käuflichen Zinkoxyds reibe man mit wenig Alkohol zu einem gleichmäßigen Brei an, füge demselben 24 Tle. offizineller Baldriansäure zu und lasse die Mischung, unter zeitweiligem Umrühren, bei mäßiger Wärme einige Zeit lang stehen. Die auf diese Weise entstehende kristallinische, aus Zinkvalerianat bestehende Masse werde durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol (2 Tle. Alkohol, 1 Tl. Wasser) bei einer 60 bis 70° nicht übersteigenden Temperatur gereinigt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Die Mutterlauge liefert bei vorsichtiger Verdunstung neue Kristallisationen:

$$\underset{(81{,}4)}{ZnO} + 2\,\underset{(240)}{(C^5H^{10}O^2 + H^2O)} = \underset{(303{,}4).}{[(C^5H^9O^2)^2Zn + 2\,H^2O]} + H^2O$$

b) 12 Tle. offizineller Baldriansäure werden mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisiert und alsdann unter Umrühren mit einer Lösung von 11 Tln. Zinkacetat in der dreifachen Menge Wassers versetzt:

$$\underset{(= 240\ \text{Baldriansäurehydrat})}{2\,C^5H^9(NH^4)O^2} + \underset{(219{,}4)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,H^2O]} = \underset{(303{,}4).}{[(C^5H^9O^2)^2Zn + 2\,H^2O]} + 2\,C^2H^3(NH^4)O^2$$

Nach mehrstündigem Stehen sammle man den Kristallbrei auf einem Filter, wasche ihn nach dem Abtropfen mehrmals mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, presse ihn und reinige ihn durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol [s. oben unter a)].

Eigenschaften. Das Zinkvalerianat bildet weiße, glänzende, sich fettig anfühlende, schwach nach Baldrian riechende Kristallschuppen von süßlichem, etwas zusammenziehendem Geschmack. Von Wasser werden die Kristalle nur langsam benetzt. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 90 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Etwas leichter, als in Wasser, löst sich das Zinkvalerianat in Alkohol auf, jedoch nur wenig in Äther. Erwärmt man die kalt gesättigte wässerige Lösung auf 50 bis 60°, so scheidet sich ein Teil des gelösten Salzes wieder aus, um sich jedoch beim Erkalten von neuem zu lösen. Beim Kochen scheidet die wässerige Lösung ein unlösliches, basisches Salz ab. Die Bildung des letzteren erfolgt auch bei längerer Aufbewahrung des Salzes an der Luft oder beim Erwärmen desselben. Zwischen 80 und 90° fängt das kristallisierte Zink-

valerianat an zusammenzusintern, unter Abgabe seines Kristallwassers und Verlust von etwas Baldriansäure. Über Schwefelsäure verliert es bei gewöhnlicher Temperatur sein Kristallwasser vollständig.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Zinkvalerianats bei einer Temperatur von etwa 70° scheiden sich allmählich an der Oberfläche der Flüssigkeit beträchtliche Mengen blätteriger Kristalle eines basischen Salzes aus.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Zinkvalerianat unter Abscheidung von Baldriansäure.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zinkvalerianats ergibt sich, außer durch das Äußere, zunächst durch die richtige Zusammensetzung: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$. Zur Ermittelung derselben trockne man eine genau gewogene Menge (etwa 1 g) über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht. Der Gewichtsverlust betrage annähernd 11,9 Proz. Das von Kristallwasser befreite Präparat werde alsdann mit Salpetersäure durchfeuchtet, letztere auf einer kleinen Flamme verdunstet, der Rückstand geglüht und das zurückbleibende Zinkoxyd: ZnO, nach dem Erkalten schließlich gewogen. Letzteres betrage 30,3 Proz. für das entwässerte Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn$, 26,8 Proz. für das ursprüngliche, kristallwasserhaltige Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$.

Eine Beimengung von basischem Salz, sowie von Zinkbutyrat: $[(C^4H^7O^2)^2Zn$: 33,9 Proz. ZnO], oder von Zinkacetat, $[(C^2H^3O^2)^2Zn$: 44,3 Proz. ZnO], würde sich durch einen größeren Gehalt an Zinkoxyd zu erkennen geben.

Die Gegenwart von Zinkacetat läßt sich auch in der Weise dartun, daß man eine Probe des zerriebenen Präparates mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers schüttelt und das Filtrat alsdann mit so viel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Bei Abwesenheit von essigsaurem Salz ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ungefärbt oder durch den geringen Überschuß an Eisenchlorid nur blaßgelb gefärbt, wogegen sie anderenfalls eine mehr oder minder rote Farbe besitzt.

In Ammoniak- und in Ammoniumcarbonatlösung sei das Präparat vollkommen löslich: fremde Metallsalze, Calciumsalz —. Die hierdurch erzielte Lösung werde durch wenig Natriumphosphat, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt: Magnesiumsalz —.

Schwefelwasserstoff bewirke in der wässerigen oder ammoniakalischen Auflösung des zu prüfenden Salzes eine rein weiße Fällung von Schwefelzink. Das Filtrat davon hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: Natriumsalz usw. Die salzsaure Lösung des Zinkvalerianats werde durch Chlorbaryum nicht getrübt: Zinksulfat.

Eisenoxydvalerianat, *Ferrum oxydatum valerianicum.* Zur Darstellung dieser Verbindung neutralisiere man Baldriansäure mit Ammoniakflüssigkeit, verdünne die so erzielte Lösung mit der 30fachen Menge Wasser und füge unter Umrühren so lange verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 40) zu, als dadurch noch eine weitere Fällung bewirkt wird. Der entstandene braune Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Die von dem Eisenoxydvalerianat abfiltrierte Flüssigkeit enthält freie Valeriansäure und liefert daher nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine neue Menge dieser Verbindung.

Das auf diese Weise gewonnene Eisenoxydvalerianat ist ein basisches Salz mit einem Gehalt von etwa 27 Proz. Fe^2O^3. Es ist ein rotbraunes, amorphes, schwach nach Baldrian riechendes und schmeckendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Durch kochendes Wasser wird es, unter Abgabe von Baldriansäure, zersetzt.

Aluminiumvalerianat scheidet sich in weißen, unlöslichen Flocken aus, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat und Natrium- oder Ammoniumvalerianat zusammenbringt.

Kupfervalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, entsteht als ein grüner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumvalerianat und Kupfersulfat. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung resultiert das Salz in dunkelgrünen, würfelartigen Kristallen.

Versetzt man eine Lösung von Kupferacetat mit freier Baldriansäure, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nahezu entfärbt, während auf derselben dunkelgrüne Öltropfen einer Lösung von Kupfervalerianat in Baldriansäure schwimmen, die beim Stehen an der Luft, schneller bei weiterem Zusatz von Kupferacetatlösung, ein blaugrünes Pulver von Kupfervalerianat fallen lassen.

Quecksilberoxydvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Hg$, scheidet sich als weißer, kristallinischer Niederschlag ab beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumvalerianat und Quecksilberoxydnitrat oder auch Quecksilberchlorid.

Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$ oder $C^5H^{11}—CO.OH$.

(Hexylsäuren, Amylcarbonsäuren, Pentylcarbonsäuren.)

Von den acht theoretisch möglichen Säuren der Formel $C^6H^{12}O^2$ sind bis jetzt sieben dargestellt worden:

	Siedep.	Spez. Gew.
Normale Capronsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$	205°	0,9294 bei 20°
Isocapronsäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2—CH^2—CO.OH$	200°	0,925 „ 20°
Diäthylessigsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH^2\\CH^3—CH^2\end{matrix}\!\!>\!CH—CO.OH$	196°	0,945 „ 19°
Methyl-Propyl-Essigsäure: $CH^3—CH^2—\begin{matrix}CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CO.OH$	193°	0,9279 „ 18°
Methyl-Isopropyl-Essigsäure: $(CH^3)^2=\begin{matrix}CH\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CO.OH$	190°	0,928 „ 15°
Dimethyl-Äthyl-Essigsäure: $CH^3—CH^2\!\!>\!\!(CH^3)^2\!\!=\!\!C—CO.OH$	187°	—
Methyl-Äthyl-Propionsäure: $\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2—CO.OH$	197°	0,930 „ 15°

Normale Capronsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Butylessigsäure, Gärungscapronsäure), findet sich im freien Zustande im Schweiße (Brendecke), im rohen Holzessig (Krämer, Grodzki) und in den Blüten von *Satyrium hircinum* (Chautard). Als Glycerid kommt sie vor in der Butter (Chevreul), im Kokosnußöl (Fehling) und in verschiedenen anderen Fetten. Auch in den Früchten von *Gingko biloba* (Béchamp), im Holze von *Goupia tomentosa* (Dunstan, Henry) und in der Wurzel von *Arnica montana* (Krämer) ist Normal-Capronsäure aufgefunden worden.

Normal-Capronsäure entsteht auch in beträchtlicher Menge bei der Buttersäuregärung des Zuckers, der Weizenkleie usw., bei der Fäulnis und Oxydation der Eiweißkörper, bei Oxydation der Fette, namentlich des Rizinusöls usw. Bei diesen Vorkommnissen der Capronsäure ist es jedoch noch unsicher, ob dieselben sämtlich als solche der Normal-Capronsäure oder zum Teil auch als solche der Isocapronsäure anzusprechen sind. Zur Darstellung der Normal-Capronsäure unterwirft man den primären Normal-Hexylalkohol (s. S. 287) der Oxydation oder kocht das Normal-Capronitril, $C^5H^{11}—CN$ (Cyanamyl), mit alkoholischer Kalilösung, oder reinigt die hochsiedenden Anteile der Gärungsbuttersäure durch wiederholte Fraktionierung.

Die Normal-Capronsäure ist eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Sie siedet bei 205° und hat ein spez. Gew. von 0,9294 bei 20°. Bei starker Abkühlung (— 18°) erstarrt die Normal-Capronsäure zu einer kristallinischen Masse.

Calciumcapronat: $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + H^2O$, kleine Blättchen, in Wasser 1 : 37 löslich.

Isocapronsäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Isobutylessigsäure), wird aus Isocapronitril: $C^5H^{11}—CN$ (Cyan-Isoamyl), durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, sowie aus Terebinsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° erhalten.

Die Isocapronsäure ist ein farbloses, der Normal-Capronsäure sehr ähnliches Öl, welches bei 200° siedet und bei 20° ein spez. Gew. von 0,925 besitzt. Calciumisocapronat: $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + 3H^2O$, Blättchen, in Wasser 1 : 17 löslich.

Die Methyl-Propylessigsäure ist nach Kelbe in der Harzessenz (den Destillationsprodukten des Fichtenharzes) enthalten. Sie entsteht beim Erhitzen von Isosaccharin und von Saccharin (s. dort) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Eine optisch aktive, rechtsdrehende Methyl-Äthyl-Propionsäure: $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH—CH^2—CO.OH$, entsteht durch Oxydation des im Römisch-Kamillenöl vorkommenden Hexylalkohols. Siedep. 197°; spez. Gew. 0,930 bei 15° (Romburgh, Köbig).

Leucin, $C^6H^{11}(NH^2)O^2$. (α-Amidoisocapronsäure, Amidocapronsäure.) In naher Beziehung zu der Isocapronsäure steht das physiologisch wichtige Leucin, welches aufzufassen ist als optisch aktive α-Amido-Isocapronsäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH(NH^2)—CO.OH$, d. h. Isocapronsäure, in der ein Atom Wasserstoff in der α-Stellung (benachbart der CO.OH-Gruppe) durch die Amidogruppe: NH^2, ersetzt ist.

Das Leucin findet sich zum Teil als normales, zum Teil als krankhaftes Produkt in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, dem Lungengewebe, dem Magensafte, dem pathologischen Harn, dem Eiter usw. (Frerichs, Städeler, Gorup-Besanez, Radziejewsky). Auch in den Kartoffelknollen (E. Schultze, Barbieri), in den Keimen der Wicken (Gorup-Besanez), sowie den der Lupinen, Bohnen und der Kürbisse (E. Schultze, Barbieri), in der Hefe (Schützenberger), in dem Safte von *Chenopodium album* (Chenopodin; Reinsch), in der Melasse (Lippmann), in dem Mutterkorn (Clavin), in *Boletus edulis* und anderen Pilzen, sowie in anderen pflanzlichen Materialien kommt dasselbe vor. Leucin soll sich auch im Wollschweiß, in Schmetterlingsraupen, Spinnen, Krebsen usw. finden (Schwarzenbach).

Das Leucin entsteht als charakteristisches Zersetzungsprodukt aller Eiweißstoffe und des Leimes, wenn dieselben der Fäulnis, der Einwirkung des

Pankreasdrüsenfermentes, verdünnter Säuren oder Ätzalkalien unterworfen werden. Ob diese Leucine verschiedenen Ursprungs jedoch sämtlich als α-Amido-Isocapronsäure aufzufassen sind, oder wie es scheint aus einem Gemisch von Leucin, Isoleucin und Allo-Isoleucin bestehen, ist noch unentschieden.

Zur Darstellung des Leucins kocht man 2 Tle. Hornspäne mit 5 Tln. Schwefelsäure und 13 Tln. Wasser 24 Stunden lang, neutralisiert mit Kalkmilch, filtriert und fällt aus dem Filtrat den Kalk genau mit Oxalsäure aus. Beim Eindampfen scheidet sich zunächst Tyrosin, bei weiterer Konzentration Leucin aus, welches dann durch Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Alkohol zu reinigen ist (Schwanert).

Das aus Conglutin, Kürbiseiweiß, Leim, Hornspänen und Hämoglobineiweiß dargestellte Leucin, l-Leucin, kristallisiert in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche sich bei 19° im 45,8fachen Gewicht kalten Wassers und erst im 1040fachen Gewicht kalten Alkohols lösen. In Äther und in Chloroform ist es unlöslich. Das aus Caseïn und Hefe dargestellte Leucin löst sich bei 19° schon in 29 Tln. Wasser. Obige Leucine schmelzen alle bei etwa 270° und sublimieren dabei teilweise, ohne Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in Isoamylamin: $C^5H^{11}.NH^2$, und CO^2.

Rauchende Jodwasserstoffsäure führt obige Leucine bei längerem Erhitzen auf 150° in Isocapronsäure über. Salpetrige Säure bildet optisch aktive Oxyisocapronsäure: $C^6H^{11}(OH)O^2$ (Leucinsäure), vom Schmelzpunkt 73°. Schmelzendes Atzkali zerlegt das Leucin allmählich, unter Entwickelung von Ammoniak und Wasser, in Isovaleriansäure und Kohlensäure, welche als Kaliumsalze zurückbleiben. Kalilauge (1 : 3) und Barytwasser sind bei Siedehitze ohne Einwirkung. In salzsaurer Lösung sind obige Leucine rechtsdrehend, in wässeriger Lösung dagegen linksdrehend. Die aus Conglutin, Kürbiseiweiß, Leim, Hornspänen, Caseïn und Hefe dargestellten Leucine ergeben in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = +17{,}4^0$. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150 bis 160° gehen dieselben in inaktive, racemische α-Amido-Isocapronsäure (s. unten) über. Die gleiche Verbindung entsteht durch Einwirkung von Barytwasser auf die Eiweißstoffe bei 160°. Wird diese inaktive α-Amido-Isocapronsäure in wässeriger Lösung der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt, so geht sie in ein optisch aktives Leucin, d-Leucin, wieder über, welches in wässeriger Lösung rechtsdrehend, in salzsaurer Lösung jedoch linksdrehend ist: $[\alpha]_D = -17{,}4^0$.

Das Leucin vereinigt sich, ähnlich wie das Glycocoll, mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Brom-Normal-Capronsäure und auf α-Bromisocapronsäure: $C^6H^{11}BrO^2$, gebildeten Amidocapronsäuren: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$ (künstlichen Leucine), haben große Ähnlichkeit mit dem Leucin anderer Provenienz. Diese künstlichen Leucine sind optisch inaktiv, werden aber durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* optisch aktiv.

Die inaktive α-Amido-Normalcapronsäure löst sich bei 16° in 79,5 Tln. Wasser; *Penicillium glaucum* erzeugt daraus ein Leucin, welches in salzsaurer Lösung links dreht: $[\alpha]_D = -26^0$. Die inaktive α-Amido-Isocapronsäure löst sich bei 15° in 105,9 Tln. Wasser; *Penicillium glaucum* führt sie in ein Leucin über, welches in salzsaurer Lösung links dreht: $[\alpha]_D = -17{,}4^0$ (s. oben). Über die Oxycapronsäuren, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den inaktiven Amidocapronsäuren dargestellt werden können, s. Oxysäuren.

Durch Überführung der Formylderivate der inaktiven α-Amido-Normalcapronsäure und Isocapronsäure in die Brucinsalze lassen sich diese beiden Säuren in ihre optischen Komponenten spalten, von denen die der α-Amido-Isocapronsäure mit dem naturellen l-Leucin und d-Leucin (s. oben) identisch sind (E. Fischer).

d-Isoleucin, α-Amido-Methyläthylpropionsäure: $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}>CH—CH(NH)^2—CO.OH$, findet sich in den Strontianentzuckerungslaugen, sowie in den Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe. Glänzende Blättchen oder Stäbchen, die bei 280° unter Bildung von CO^2 und linksdrehendem Methyläthyl-Äthylamin schmelzen. Dasselbe löst sich in Wasser etwas leichter als das gewöhnliche Leucin. Diese Lösung zeigt schwach bitteren Geschmack; $[\alpha]_D = +9{,}74°$, in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = +36{,}8°$. Durch Hefe geht es in linksdrehenden Methyläthyl-Äthylalkohol (s. S. 285) über. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 180° entsteht Allo-Isoleucin von süßem Geschmack; in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -14{,}4°$, in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = -36{,}95°$ zeigend. Letzteres wird durch Hefe nicht verändert. Ein Gemisch aus Isoleucin und Allo-Isoleucin entsteht, wenn linksdrehender Methyläthylacetaldehyd mit NH^3 und HCN behandelt und das Reaktionsprodukt dann mit Salzsäure gekocht wird (F. Ehrlich).

Erkennung des l- und d-Leucins. Beim Erhitzen in einem engen Reagenzglase sublimiert das Leucin zum Teil in lockeren, weißen Flocken unter Entwickelung alkalisch reagierender Dämpfe von Amylamin. Kocht man die wässerige Leucinlösung mit wenig Basisch-Kupfercarbonat, so löst sich dasselbe mit blauer Farbe: Leucinkupfer, auf. Auch die Überführung des Leucins in den Äthylester, bzw. dessen Pikrat, ist zur Identifizierung, im Verein mit der Ermittelung des Drehungsvermögens in salzsaurer Lösung, empfohlen. Vgl. auch Harn.

Eine α-, ε-Diamidocapronsäure: $C^6H^{10}(NH^2)^2O^2$, wird neben anderen Verbindungen gebildet beim Kochen von Caseïn, Leim, Conglutin und vielen anderen Proteïnstoffen mit Salzsäure und Chlorzink; sie findet sich auch im Blute bei akuter Leberatrophie (Neuberg). Die Diamidocapronsäure (Lysin) bildet eine kristallinische, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Äther unlösliche Masse von basischen und zugleich sauren Eigenschaften. Die salzsaure Lösung ist rechtsdrehend. Das Dihydrochlorid schmilzt bei 193°. Das Pikrat, durch Fällung mit Natriumpikrat erhalten, ist in Wasser sehr schwer löslich; verkohlt beim Erhitzen. Benzoylchlorid führt die Diamidocapronsäure in stark alkalischer Lösung in ein Dibenzoylderivat: $C^6H^{10}(NH.C^7H^5O)^2—CO.OH$, Lysursäure, über; glänzende, blätterige, bei 144 bis 145° schmelzende Kristalle, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Durch Fäulnis geht das Lysin in Pentamethylendiamin (s. dort), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in inaktive (racemische) Diamidocapronsäure über. Letztere Säure ist von E. Fischer synthetisch aus Cyanpropylmalonsäure dargestellt. Das Goldsalz der inaktiven Diamidocapronsäure: $C^6H^{14}N^2O^2 . 2(HAuCl^4) + H^2O$, zersetzt sich bei 174°; orangefarbene Kristalle.

Die Existenz der von Drechsel beschriebenen Diamidoessigsäure ist zweifelhaft. Dieselbe soll in flachen, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Prismen kristallisieren. Ihre Benzoylverbindung soll schwer lösliche, bei 227° schmelzende Prismen bilden.

Önanthylsäuren: $C^7H^{14}O^2$ oder $C^6H^{13}—CO.OH$.

(Heptylsäuren, Hexylcarbonsäuren.)

Von den 17 theoretisch möglichen Säuren $C^7H^{14}O^2$ sind nur sehr wenige bekannt. Die Normal-Önanthylsäure:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$$

(Normal-Heptylsäure), findet sich im freien Zustande im ätherischen Kalmusöl (Thoms), sowie als zusammengesetzter Äther im Fuselöl des Weines, sowie des Reis- und Maisspiritus (Faget); sie entsteht bei der Destillation des Kolophoniums (Levoff), bei der Oxydation mancher Fette, besonders des Ricinusöles (Tilley, Wahlforss), ebenso bei der Oxydation der Ölsäure mit Salpetersäure (Redtenbacher). Sie wird dargestellt durch Kochen von normalem Önanthonitril: $C^6H^{13}—CN$ (Cyanhexyl), mit Kalilauge, durch Oxydation des Normal-Heptylalkohols (s. S. 288) oder am bequemsten durch Oxydation ihres Aldehyds, des Önanthols (s. S. 364), [3 Tle. $K^2Cr^2O^7$, 4,5 Tle. H^2SO^4, 9 Tle. H^2O, 3 Tle. $C^7H^{14}O$, mehrere Stunden lang gekocht].

Die Normal-Önanthylsäure, welche auch beim Erhitzen von Dextrose- und von Isodulcitcarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure entsteht, bildet ein farbloses, fettartig riechendes Öl, welches bei 222 bis 223° siedet und in einer Kältemischung kristallinisch erstarrt. Das spez. Gew. derselben beträgt 0,9183 bei 20°.

Von den Isomeren der Normal-Önanthylsäure seien erwähnt: Iso-önanthylsäure oder Methyl-Butyl-Essigsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2(CH^3)>CH—CO.OH$ (Siedep. 211,5°, spez. Gew. 0,9138 bei 21°); Methyl-Diäthyl-Essigsäure: $(C^2H^5)^2(CH^3)>C—CO.OH$ (Siedep. 207 bis 208°).

Caprylsäuren: $C^8H^{16}O^2$ oder $C^7H^{15}—CO.OH$.

(Octylsäuren, Heptylcarbonsäuren.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Caprylsäuren ist nur die Normal-Caprylsäure von praktischer Wichtigkeit.

Normal-Caprylsäure: $C^8H^{16}O^2$, kommt frei vor im Schweiß (Lerch), sowie in Gestalt von zusammengesetzten Äthern in dem ätherischen Öle von *Artemisia herba alba* (Grimal) und in dem Fuselöl des Weines und des Rüben-, Korn- und Maisbranntweines (A. Fischer, Wetherill). Als Glycerid findet sie sich in der Ziegen- und Kuhbutter (Lerch), im Kokosnußöl (Fehling) und in manchen anderen tierischen und pflanzlichen Fetten. Die Normal-Caprylsäure entsteht bei der Fäulnis der Eiweißstoffe, sowie bei der trockenen Destillation der Ölsäure, der Fette und anderer kohlenstoffreicher Substanzen. Sie wird dargestellt durch Oxydation des Normal-Caprylalkohols (s. S. 288), oder durch Verseifung des Kokosnußöles mit Natronlauge, Destillation der hierbei erhaltenen fettsauren Salze mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholte Fraktionierung der hierbei gewonnenen Säuren.

Die Normal-Caprylsäure ist eine farblose, schweißartig riechende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse erstarrt, die erst gegen 16° wieder schmilzt. Sie siedet bei 236 bis 237° und besitzt bei 20° ein spez. Gew. von 0,914. In Wasser ist sie kaum löslich.

Pelargonsäuren: $C^9H^{18}O^2$ oder $C^8H^{17}—CO.OH$.

(Nonylsäuren, Octylcarbonsäuren.)

Normal-Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, findet sich als zusammengesetzter Äther in dem ätherischen Öle von *Pelargonium roseum* (Pless), sowie im

Fuselöl des Melassenspiritus (Perrot). Sie wird erhalten bei der Oxydation des in dem ätherischen Rautenöl enthaltenen Methyl-Nonylketons: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (s. S. 374), beim Kochen des normalen Octylcyanids: $C^8H^{17}—CN$, mit Kalilauge, beim Schmelzen von Undecylensäure (s. dort) mit der drei- bis vierfachen Menge Kalihydrat, bei drei- bis vierstündigem Erhitzen gleicher Moleküle sebacinsauren Baryums und Natriummethylats: $CH^3.ONa$, auf 300°, sowie bei der Zersetzung des Ölsäureozonids durch Wasser (neben Nonylaldehyd und Azelaïnsäurealdehyd, s. dort).

Die Normal-Pelargonsäure bildet eine bei 12 bis 12,5° schmelzende, bei 253 bis 254° siedende kristallinische Masse, welche bei 17,5° ein spez. Gew. von 0,9068 besitzt.

Die der Pelargonsäure isomere Methyl-Hexyl-Essigsäure oder Isononylsäure: $\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^{13} \end{matrix}\!>\!CH—CO.OH$, siedet bei 244 bis 246° und wird bei — 11° noch nicht fest.

Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$ oder $C^9H^{19}—CO.OH$.

(Nonylcarbonsäure.)

Die Normal-Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor. Sie findet sich im Limburger Käse (Iljenko, Laskowsky), im Wollfett und den Wollwaschwässern (Buisine), sowie als Glycerid in der Butter (Chevreul, Lerch), in dem Kokosnußöl (Görgey) und in anderen tierischen und pflanzlichen Fetten. Andere zusammengesetzte Äther der Caprinsäure finden sich in dem ätherischen Öle von *Artemisia herba alba* (Grimal), in dem blauen Chamillenöl (Kachler), sowie in den meisten Fuselölen, besonders in dem des Weines (Önanthäther, vgl. S. 247). Zu ihrer Darstellung dient das Weinfuselöl oder das Kokosnußöl.

Die Caprinsäure ist eine weiße, blätterige, schwach bockartig riechende Masse, welche bei 31,4° schmilzt und bei 268° bis 270° siedet.

Die durch Oxydation des Caprinalkohols: $C^{10}H^{22}O$ (Decatylalkohols, s. S. 288) erhaltene Isocaprinsäure siedet bei 241,5° und erstarrt bei — 37° noch nicht.

Undecylsäure: $C^{11}H^{22}O^2$ oder $C^{10}H^{21}—CO.OH$, entsteht durch Oxydation des Methyl-Lauryl-Ketons: $CH^3—CO—C^{11}H^{23}$, einer bei 28° schmelzenden, durch trockene Destillation eines innigen Gemisches aus essigsaurem und laurinsaurem Baryum zu erhaltenden Masse. Sie wird ferner gebildet durch Erhitzen von Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$, mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 200°. Die Undecylsäure ist eine farblose, bei 28,5° schmelzende Verbindung (Krafft).

Eine der Undecylsäure sehr ähnliche Säure: Umbellulsäure, vom Schmelzp. 21 bis 23°, sollte als Glycerid in dem Fette der Früchte des California-Bay-tree, *Umbellularia californica*, vorkommen. Dieselbe hat sich jedoch nur als unreine Laurinsäure erwiesen (Stillmann, O'Neill).

Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$ oder $C^{11}H^{23}—CO.OH$.

(Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure.)

Die Laurinsäure findet sich als Glycerid (Laurostearin) im Lorbeeröl (Marsson), in den Pichurimbohnen (Sthamer), in dem Kokosnußöl (Görgey), in der Butter (Heintz), in dem Fette von *Coccus Axin* (Hoppe), in dem Knochenfette, in dem Dikabrote (Früchten von *Mangifera gabonensis*; Oudemans) und vermutlich in noch verschiedenen anderen Fetten. Das Fangkallakfett der Früchte von *Cylicodaphne sebifera*, welches auf Java

zur Kerzenfabrikation dient, enthält nach Oudemans 85 Proz. Laurostearin (Trilaurin). Auch im Wollfett (Darmstädter) und im Walrat ist eine geringe Menge Laurinsäure als zusammengesetzter Äther enthalten (Heintz); das gleiche gilt von dem ätherischen Öle von *Heracleum sphondylium* (Möslinger) und dem Holz von *Goupia tomentosa* (Dunstan, Henry).

Zu ihrer Darstellung verseift man das Lorbeeröl durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Kalilauge, zersetzt das hierbei resultierende Gemenge von Kaliumsalzen verschiedener Fettsäuren mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedenen Säuren, nach dem Trocknen, durch oftmalige Umkristallisation aus heißem, verdünntem Alkohol, oder einfacher durch wiederholte Destillation unter stark vermindertem Druck.

Die Laurinsäure ist eine weiße, feste, schuppig-kristallinische Masse, welche bei 43,5° schmilzt und bei einem Druck von 100 mm bei 225,5° siedet. Bei 20° hat sie ein spez. Gew. von 0,883. In Wasser ist die Säure unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. Unterwirft man das laurinsaure Calcium der trockenen Destillation, so entsteht das Keton der Laurinsäure, das Lauron: $C^{11}H^{23}—CO—C^{11}H^{23}$, als eine feste, bei 66° schmelzende Masse.

Als Isomere der Laurinsäure sind vielleicht die Hordeïnsäure (nach Beckmann durch Destillation von 4 Tln. Gerste und 6 Tln. Schwefelsäure mit 4 Tln. Wasser darstellbar; Schmelzp. 60°) und eine im Kakaofett enthaltene Säure vom Schmelzp. 57,5° anzusehen (Kingzett).

Tridecylsäure: $C^{13}H^{26}O^2$ oder $C^{12}H^{25}—CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Methyl-Myristyl-Ketons: $CH^3—CO—C^{13}H^{27}$, einer bei 39° schmelzenden, durch trockene Destillation von essigsaurem und myristinsaurem Baryum sich bildenden Masse. Die Tridecylsäure ist eine schuppig-kristallinische, bei 40,5° schmelzende, bei 236° unter 100 mm Druck siedende Verbindung (Krafft).

Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$ oder $C^{13}H^{27}—CO.OH$.
(Myristicinsäure.)

Die Myristinsäure ist im freien Zustande enthalten in den Muskatnüssen und (als Zersetzungsprodukt ihres Methyläthers) in dem ätherischen Öle, welches durch Destillation der Iriswurzel mit Wasserdämpfen erhalten wird (Flückiger), sowie als Natriumsalz in der Rindergalle (Lassar-Cohn). Als Glycerid (Myristicin) bildet sie den Hauptbestandteil der Muskatbutter (Playfair), des Otobafettes (*Myristica Otoba*; Uricoechea), des Bicuhibafettes (*Myristica Bicuhiba*; Noerdlinger), sowie des Fettes anderer Myristicafrüchte. In gleicher Form findet sie sich in dem sogenannten Dikabrote (Früchten von *Mangifera gabonensis*; Oudemans), im Kokosnußöl (Görgey), in der Butter (Heintz), im Fette der Kokkusarten, in der Cascararinde (Jovett), in den Quittensamen (Herrmann), in den Erdmandeln (Hell) und in verschiedenen anderen Fetten. Auch im Wollfett (Darmstädter), im Cochenillefett (Liebermann) und im Walrat ist eine geringe Menge Myristinsäure, in letzterem als Cetyläther enthalten (Heintz).

Zur Darstellung der Myristinsäure dient die Muskatbutter. Dieselbe geschieht in ähnlicher Weise wie die der Laurinsäure aus Lorbeeröl (s. oben). Die Myristinsäure kristallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden weißen Nadeln, welche bei 53,8° schmelzen. Im luftverdünnten Raume (100 mm Druck) destilliert sie gegen 248° ohne Zersetzung. In Wasser ist die Myristinsäure unlöslich; auch in Alkohol und in Äther löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Kohlen-

säure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure und Korksäure.

Durch trockene Destillation des myristinsauren Calciums entsteht das Keton der Myristinsäure, das Myriston: $C^{13}H^{27}—CO—C^{13}H^{27}$, als eine feste, bei 75° schmelzende Verbindung.

Pentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^2$ oder $C^{14}H^{29}—CO.OH$, bildet perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 51° schmelzen. Sie entsteht bei der Oxydation des Coccerylalkohols (s. S. 295) und der Coccerinsäure, sowie des Methyl-Palmityl-Ketons: $CH^3—CO—C^{15}H^{31}$, einer kristallinischen, bei 48° schmelzenden Substanz (Krafft).

Ein Isomeres der Pentadecylsäure (Lactarsäure) soll sich in *Agaricus integer* und in *Lactarius piperatus* als farblose, bei 69 bis 70° schmelzende Nadeln finden (Chuit). Eine weitere Säure der Formel $C^{15}H^{30}O^2$: Isocetinsäure, soll als Glycerid in dem Öle von *Jatropha Curcas* enthalten sein; Blättchen vom Schmelzp. 55° (Bouis). Auch unter den Zersetzungsprodukten des Convolvulins (s. dort) soll nach Taverne eine bei 48° schmelzende Pentadecylsäure auftreten, ebenso soll in der Hefe eine solche Säure, die in weißen, glanzlosen, bei 54° schmelzenden Blättchen kristallisiert, als Glycerid vorkommen (Hinsberg, Roos).

Ob es sich bei diesen naturellen Pentadecylsäuren um einheitliche Produkte handelt, ist ebenso zweifelhaft, wie das Vorkommen anderer kohlenstoffreicher Fettsäuren mit unpaarem Kohlenstoffgehalt.

Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$ oder $C^{15}H^{31}—CO.OH$.

Das Glycerid der Palmitinsäure (Tripalmitin) findet sich neben den Glyceriden der Stearinsäure (Tristearin) und der Ölsäure (Triolein) in fast allen tierischen und pflanzlichen Fetten, namentlich in den festen. Besonders reich an Tripalmitin ist das aus der Frucht und den Kernen von *Elaïs guineensis* gewonnene Palmöl (Fremy) — daher der Name Palmitinsäure —, sowie das Leichenwachs (Ebert, Tangl), das aus den Beeren von *Rhus succedanea* gewonnene, sogenannte japanische Wachs (s. dort) und das Fett der Samen von *Stilligia sebifera* (Maskelyne). Der Cetyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$, bildet den Hauptbestandteil des Walrats (s. dort), der Melissyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, einen Bestandteil des Bienenwachses (Brodie). Im freien Zustande findet sich die Palmitinsäure in einigen ätherischen Ölen, z. B. in dem Kalmusöl, in dem Öl der französischen Petersilie (Thoms), im Sellerieöl (Ciamician), sowie im Palmöl, in dem Wachs der Beeren von *Myrica sebifera*, *M. cerifera* usw. (Moores), im Lorbeeröl und vielleicht in noch einigen anderen Fetten.

Zur Darstellung der Palmitinsäure dient besonders das Palmöl, das japanische Wachs, und der Walrat. Um Palmitinsäure aus japanischem Wachs zu gewinnen, verseift man 3 Tle. desselben durch Kochen mit 1 Tl. Kalihydrat und 1 Tl. Wasser, scheidet alsdannn die Säure mit Salzsäure ab und reinigt sie durch Destillation im luftverdünnten Raume (Siedep. bei 100 mm Druck gegen 269°) oder durch Umkristallisieren aus Alkohol von 70 bis 75 Proz. Zur Darstellung der Palmitinsäure aus Walrat erhitzt man ein inniges Gemenge aus 1 Tl. desselben mit 6 Tln. fein gepulverten Natronkalks im Öl- oder Paraffinbade sechs Stunden lang auf 220°, zerlegt das gebildete palmitinsaure Salz:

$$C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33} + 2\,NaOH = 2\,C^{15}H^{31}—CO.ONa + 4\,H$$

Palmitinsäure-Cetyläther — Palmitinsaures Natrium

durch Salzsäure und kristallisiert die abgeschiedene Säure wiederholt aus heißem Alkohol oder Eisessig um.

Die Palmitinsäure kann ferner dargestellt werden durch Erhitzen des Cetylalkohols mit Natronkalk (s. S. 289) und durch Schmelzen der Ölsäure mit Kaliumhydroxyd:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{C^{18}H^{34}O^2} + 2\,KOH = \underset{\text{Essigs. Kal.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Palmitins. Kal.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + 2\,H$$

Die Palmitinsäure kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 62,6° schmelzen. Die geschmolzene und wieder erkaltete Säure bildet eine perlmutterglänzende Masse von schuppigem Gefüge. In Wasser ist die Palmitinsäure unlöslich, in heißem Alkohol, Äther und Eisessig löst sie sich leicht auf. Bei Luftabschluß destilliert sie gegen 390° ohne Zersetzung; leichter geht sie über bei vermindertem Luftdruck (bei 100 mm Druck gegen 269°). Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Palmitinsäure zu Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxyvaleriansäure und Dioxypalmitinsäure oxydiert.

Die Alkalisalze der Palmitinsäure, welche sich aus Wasser und aus Alkohol leicht als Gallerten abscheiden, bilden einen wesentlichen Bestandteil der Seife (s. dort). Die übrigen Metalle liefern mit der Palmitinsäure in Wasser unlösliche Salze. Bei der trockenen Destillation des palmitinsauren Calciums entsteht das Keton der Palmitinsäure, das Palmiton: $C^{15}H^{31}—CO—C^{15}H^{31}$, in kleinen, bei 84° schmelzenden Blättchen.

Aluminiumpalmitat ist als Verdickungsmittel für Petroleum, Schmieröl, sowie zur Appretur empfohlen worden. Durch Fällen einer wässerigen Lösung von Palmölseife mit Aluminiumsulfat dargestellt, bildet es eine harzartige, schmelzbare Masse, die leicht in Terpentinöl und Petroleumkohlenwasserstoffen löslich ist.

Isomer mit der Palmitinsäure ist die Diheptylessigsäure: $(C^7H^{15})^2CH—CO.OH$, welche beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit Kalilauge entsteht: Schmelzp. 26 bis 27°, sowie eine Säure, welche durch Reduktion der Jalapinolsäure (s. dort) durch Jodwasserstoffsäure erhalten wird; Schmelzpunkt 65 bis 66° (Kromer).

Margarinsäure: $C^{17}H^{34}O^2$ oder $C^{16}H^{33}—CO.OH$, kommt nicht, wie man früher annahm, in den Fetten vor. Sie wird künstlich dargestellt durch Kochen von Cyancetyl: $C^{16}H^{33}—CN$, mit Kalilauge, sowie durch Oxydation von Methyl-Stearylketon: $CH^3—CO—C^{17}H^{35}$.

Die Margarinsäure bildet weiße, bei 59,9° schmelzende Kristalle.

Isomer mit der Margarinsäure soll die Daturinsäure: $C^{17}H^{34}O^2$, welche als Glycerid in dem fetten Öle der Samen von *Datura Stramonium* vorkommt, sein. Feine, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 55° schmelzende Nadeln (Gérard). Nach D. Holde ist die Daturinsäure, ebensowenig wie andere in naturellen Produkten aufgefundene Heptadecylsäuren, einheitlicher Natur. Dies gilt besonders für die Säuren $C^{17}H^{34}O^2$ des Palmfettes (Nördlinger), des Olivenöls und des Schweinefettes (Kreis, Hafner).

Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$ oder $C^{17}H^{35}—CO.OH$.

(Stearophansäure, Bassiasäure, Talgsäure, Cetylessigsäure.)

Die Stearinsäure findet sich im freien Zustande in dem Fette der Kokkelskörner (E. Schmidt) und vermutlich noch in vielen anderen Fetten. Das Glycerid der Stearinsäure (Tristearin) kommt in den meisten pflanzlichen und in allen tierischen Fetten vor, besonders reichlich in den Fetten härterer Konsistenz, den sogenannten Talgarten. In diesen Fetten ist das Tristearin jedoch nie in reinem Zustande vorhanden, sondern stets gemengt mit größeren oder kleineren Quantitäten der Glyceride der Palmitinsäure (Tripalmitin)

und der Ölsäure (Trioleïn). Besonders reich an Tristearin ist das Ilipefett (Hell) und die Sheabutter (Oudemans), s. Fette. Auch in den Wachsarten und im Wollfett ist Stearinsäure in Gestalt von Estern enthalten, ebenso ist sie, im Verein mit Palmitinsäure und Myristicinsäure, als Calciumsalz gelegentlich in Harn- und Gallensteinen beobachtet worden.

Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure, bildet den Hauptbestandteil der Stearinkerzenmasse. Zur Darstellung derselben wird ausgeschmolzener Hammeltalg oder anderes festes Fett durch gespannten Wasserdampf unter Mitwirkung der sogenannten Kalkverseifung oder der Schwefelsäureverseifung (s. S. 297) in Glycerin und in ein Gemisch von freier Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure zerlegt. Das Glycerin läßt sich vermöge seiner Löslichkeit in Wasser leicht von den Fettsäuren trennen, welche sich an der Oberfläche der heißen, wässerigen Flüssigkeit ölartig abscheiden und daher nach dem Erkalten als fester Kuchen abgehoben werden können. Um letzteren von der beigemengten flüssigen Ölsäure zu befreien, wird die Masse mittels hydraulischer Pressen zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 30 bis 40° ausgepreßt. Die auf diese Weise gewonnene Masse, welche im wesentlichen aus einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht, dient nach Zusatz von etwas Wachs oder Paraffin (um die Kristallisation zu verhindern) direkt zur Kerzenfabrikation.

Um aus dieser rohen, mit Palmitinsäure gemischten Stearinsäure reine Stearinsäure zu gewinnen, löst man dieselbe in Alkohol und unterwirft die Lösung der partiellen Fällung mit Baryumacetat (vgl. S. 379), oder unterwirft das Säuregemisch der wiederholten fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume.

Aus Ölsäure wird Stearinsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° erhalten. Technisch erfolgt diese Umwandlung, indem man durch ein im Ölbade erhitztes Gemisch von Ölsäure und fein verteiltem Nickel einen kräftigen Strom von Wasserstoff oder Wassergas (s. I. anorgan. Teil, S. 122) leitet (Leprince, Siveka). Auch die naturellen flüssigen Ölsäureglyceride lassen sich auf diese Weise in feste Stearinsäureglyceride verwandeln. Auch die elektrolytische Reduktion ist für diese Zwecke in Vorschlag gebracht (Petersen).

Die reine Stearinsäure kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättern, welche bei 69,3° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer schuppig-kristallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen destilliert die Stearinsäure nur zum Teil unverändert über. Unter vermindertem Druck (bei 100 mm Druck gegen 287°) und mit gespannten Wasserdämpfen läßt sich die Stearinsäure leicht ohne Zersetzung destillieren. In Wasser ist die Stearinsäure unlöslich; auch von kaltem Alkohol wird nur wenig gelöst. Größer ist ihre Löslichkeit in heißem Alkohol und in Äther. Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Stearinsäure in Eisessig mit rauchender Salpetersäure wird Isonitrostearinsäure: $C^{18}H^{35}(NO^2)O^2$, gebildet, welche sich bei der Verdünnung mit Wasser als gelbes Öl ausscheidet.

Ein Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, als man nach den Schmelzpunkten der reinen Säuren erwarten sollte. Ein Gemisch aus 9 Tln. Stearinsäure und 1 Tl. Palmitinsäure schmilzt z. B. bei 67,2°, ein Gemisch aus gleichen Teilen beider Säuren bei 56,6°, usw.

Die Alkalisalze der Stearinsäure, Alkalistearate, sind in Wasser und in Alkohol löslich. Dieselben zeichnen sich jedoch nur durch eine geringe Kristallisationsfähigkeit aus, da ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen leicht gelatinieren. Durch sehr viel Wasser erleiden sie eine Zersetzung unter

Abscheidung eines sauren Salzes (s. unter Seife). Die Alkalisalze der Stearinsäure bilden einen wesentlichen Bestandteil der Seife (s. dort).

Die übrigen Salze der Stearinsäure sind sämtlich in Wasser unlöslich. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht neben anderen Produkten das Keton der Stearinsäure, das Stearon: $C^{17}H^{35}—CO—C^{17}H^{35}$, welches aus heißem Äther in glänzenden, bei 87,8° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Stearinsäure ähnlich wie die Myristicin- und Palmitinsäure.

Anwendung. Die rohe, gewöhnlich als Stearin bezeichnete Stearinsäure (Schmelzp. 60 bis 65°) findet, außer zur Fabrikation der Stearinkerzen, Verwendung als Zusatz zu Salben und Pomaden, sowie als Zusatz zur Stärke, um den damit gestärkten Gegenständen einen größeren Glanz zu verleihen.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der rohen Stearinsäure zu diesen Zwecken ergibt sich durch die rein weiße Farbe, die Löslichkeit in heißem Alkohol, den Schmelzpunkt und die Abwesenheit von Talg usw. Zum Nachweise letzterer Verunreinigung neutralisiere man die heiße alkoholische Lösung der zu prüfenden Stearinsäure mit Ätznatron oder mit Natriumcarbonat, verdampfe die Flüssigkeit zur Trockne und ziehe alsdann den Rückstand mit kaltem Chloroform oder Petroleumbenzin aus. Beim Verdunsten dieses Auszuges verbleibe kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Isomer mit der Stearinsäure ist die künstlich, durch Erhitzen von Dioctylmalonsäure: $(C^8H^{17})^2:C:(CO.OH)^2$, dargestellte Dioctylessigsäure: $(C^8H^{17})^2:CH—CO.OH$ (Isostearinsäure), Schmelzp. 38,5°. Ob die Neurostearinsäure (s. dort) vom Schmelzp. 84° als ein weiteres Isomeres der Stearinsäure zu betrachten ist, ist zweifelhaft.

Die Cetylessigsäure: $C^{16}H^{33}.CH^2—CO.OH$, erhalten durch Erhitzen von Cetylmalonsäure: $C^{16}H^{33}.CH(CO.OH)^2$, auf 120 bis 130°, oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Cetylacetessigäther, ist identisch mit Stearinsäure. Das gleiche gilt von der sogenannten Medullinsäure des Knochenmarkfettes (Thümmel).

Ammoniumstearat: $C^{18}H^{35}(NH^4)O^2$, wird als eine weiße, fast geruchlose Masse erhalten, wenn geschmolzene oder gepulverte Stearinsäure so lange in einer Atmosphäre von Ammoniak aufbewahrt wird, bis keine Absorption mehr stattfindet. Das Ammoniumstearat zeichnet sich durch geringe Beständigkeit aus, indem es leicht, unter Abgabe von Ammoniak, in saure Salze übergeht.

Kaliumstearat: $C^{18}H^{35}KO^2$, stellt man dar, indem man Stearinsäure mit der Lösung einer gleichen Gewichtsmenge von Kaliumhydroxyd in 20 Tln. Wasser digeriert. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristallkörner preßt man aus und kristallisiert sie aus heißem Alkohol um. Auch durch Erwärmen der Stearinsäure mit wässeriger Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen der klaren Flüssigkeit zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol läßt sich das Kaliumstearat rein erhalten.

Das Kaliumstearat bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, die wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich sind. Durch Wasser zersetzt sich das Salz, indem auf Zusatz großer Wassermengen sich Kristallschuppen eines sauren Salzes abscheiden.

Natriumstearat: $C^{18}H^{35}NaO^2$, erhält man rein, indem man in der Wärme Stearinsäure in Alkohol löst und zu der heißen Lösung allmählich so viel von einer wässerigen Natriumcarbonatlösung setzt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist. Hierauf verdampfe man die Lösung zur Trockne, koche den fein gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, füge der filtrierten Lösung etwa $^1/_3$ Vol. heißes Wasser zu und lasse dann erkalten. Das Natrium-

stearat scheidet sich in der Kälte zunächst als Gallerte aus, die allmählich kristallinisch wird. Ist letzteres eingetreten, so werde das Salz ausgepreßt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Natriumstearat bildet glänzende Blättchen oder harte, durchscheinende, seifenartige Massen, die sich in 20 Tln. kochenden, 500 Tln. kalten Alkohols von 94 Proz. lösen. Durch Wasser erleidet es, ähnlich dem Kalisalze, eine Zersetzung.

Die übrigen Metallsalze der Stearinsäure werden erhalten, indem man eine alkoholische oder eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von Natriumstearat mit der Lösung äquivalenter Mengen der betreffenden Metallsalze versetzt, und den gebildeten Niederschlag mit verdünntem Alkohol auswäscht.

Die Salze der Palmitinsäure und auch der Myristinsäure gleichen sowohl in der Darstellungsweise, als auch in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im wesentlichen denen der Stearinsäure.

Amidostearinsäure: $C^{18}H^{35}(NH^2)O^2$, bildet sich bei der Fäulnis des Fleisches (Gautier, Étard). Warzenförmige, bei 68° schmelzende, weiße Masse, die unlöslich in Alkohol ist. Die hiermit isomere α-Amidostearinsäure, durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobromstearinsäure gebildet, schmilzt bei 221 bis 222°.

Nondecylsäure: $C^{19}H^{38}O^2$, ist künstlich durch Einwirkung von Kalilauge auf $C^{18}H^{37}$—CN dargestellt. Schmelzp. 66,5°.

Arachinsäure: $C^{20}H^{40}O^2$ oder $C^{19}H^{39}$—CO.OH, kommt nach Gössmann als Glycerid im Fette der Erdnuß (*Arachis hypogaea*), nach Oudemans in dem Fruchtkerne von *Nephelium lappaceum*, nach Heintz in der Butter, im Olivenöl, im Rüböl und in einigen anderen Fetten vor. Neben Stearinsäure und anderen Säuren soll die Arachinsäure auch im Fett der Dermoidcysten vorkommen (Pickard, Yates). Auch durch Schmelzen von Brassidinsäure und von Erucasäure mit Kalihydrat wird Arachinsäure gebildet. Sie kristallisiert in glänzenden, bei 77° schmelzenden Blättchen.

Behensäure: $C^{22}H^{44}O^2$ oder $C^{21}H^{43}$—CO.OH, findet sich als Glycerid in dem aus dem Samen von *Moringa oleifera* bereiteten Behenöl, sowie im Rüböl (Reimer, Will). Sie schmilzt bei 83,5° (Völcker).

Monojodbehensäure: $C^{21}H^{43}JO^2$, durch Einwirkung von Jodnatrium auf Monobrombehensäure (aus Erucasäure und HBr) dargestellt, wird als Calciumsalz: Sagodin, arzneilich angewendet. Das gleiche gilt von dem Sabromin, dem Calciumsalz der Dibrombehensäure: $C^{22}H^{42}Br^2O^2$, welche durch Einwirkung von Brom auf Erucasäure gebildet wird. Weiße, in Wasser unlösliche Pulver (Bayer & Co.).

Lignocerinsäure: $C^{24}H^{48}O^2$ oder $C^{23}H^{47}$—CO.OH, kommt im rohen Buchenholzteerparaffin (Hell), sowie als Glycerid im Erdnußöl (Kreiling) und in anderen Ölen (Holde) vor. Sie schmilzt bei 80,5°.

Der Formel $C^{24}H^{48}O^2$ sollen auch entsprechen die Gingkosäure des Fruchtfleisches von *Gingko biloba* (Schwarzenbach), Schmelzp. 35°; die Paraffinsäure, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraffin entstehend (Pouchet), Schmelzp. 45°, die Carnaubasäure, als zusammengesetzter Äther im Carnaubawachs (Stürcke) und im Wollfett (Darmstädter, Lifschütz) vorkommend, Schmelzp. 72,5° und die Pisangcerylsäure, als Ester im Pisangwachs enthalten (Greshoff, Sack), Schmelzpunkt 71°.

Hyänasäure: $C^{25}H^{50}O^2$ oder $C^{24}H^{49}—CO.OH$, soll als Glycerid in dem Fette der Analdrüsen von *Hyäna striata* enthalten sein (?). Schmelzp. 77,5° (Carius).

Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$ oder $C^{25}H^{51}—CO.OH$.

Die Cerotinsäure findet sich im freien Zustande in dem Carnaubawachs (Wachs von *Copernicia cerifera*; Bérard, Nafzger), sowie in dem Bienenwachs (Brodie). Als Ceryläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{26}H^{53}$, kommt sie vor im Opiumwachs (Hesse) und in dem aus *Fraxinus chinensis* gewonnenen chinesischen Wachse (Brodie), als Cholesterin- und Isocholesterinäther im Wollschweiß und im Lanolin (Buisine), als Glycerid im fetten Öle des Filixextraktes (Katz).

Zur Darstellung der Cerotinsäure kocht man das Bienenwachs wiederholt mit starkem Alkohol aus, sammelt die beim Erkalten ausgeschiedene rohe Cerotinsäure, preßt sie aus, um sie alsdann von neuem in heißem Alkohol zu lösen. Letztere Lösung versetzt man hierauf mit einer heißen alkoholischen Lösung von Bleiacetat und reinigt das ausgeschiedene cerotinsaure Blei von beigemengten fremden Stoffen durch Auskochen mit Alkohol und schließlich mit Äther. Das so gereinigte, ungelöst bleibende cerotinsaure Blei wird mit starker Essigsäure zerlegt und die abgeschiedene Cerotinsäure schließlich aus Alkohol umkristallisiert.

Aus dem Cerotinsäure-Ceryläther, welcher im chinesischen Wachs enthalten ist, kann die Cerotinsäure, entsprechend der Darstellung der Palmitinsäure aus Walrat (s. S. 478), gewonnen werden. Die Cerotinsäure kristallisiert aus Alkohol in feinen Körnern, die bei 78 bis 79° schmelzen und beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarren. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 wird sie zu Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Heptylsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Korksäure, Sebacinsäure usw. oxydiert.

Geocerinsäure: $C^{28}H^{56}O^2$, soll in gewissen Braunkohlen vorkommen; Schmelzp. 82° (Brückner). Montansäure: $C^{29}H^{58}O^2$, ist in dem Montanwachs (s. S. 122) enthalten; Schmelzp. 84°.

Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$ oder $C^{29}H^{59}—CO.OH$.

Die Melissinsäure findet sich im freien Zustande in dem Carnaubawachs und im Bienenwachs (T. Marie). Sie wird gewonnen durch Oxydation des Melissylalkohols (s. S. 290), indem man letzteren mit der vierfachen Menge Natronkalk mischt und alsdann einige Stunden lang auf 220° erhitzt. Die Melissinsäure kristallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Schuppen, welche bei 90° schmelzen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther scheint sich die bei 90° schmelzende Melissinsäure in zwei Säuren zerlegen zu lassen, von denen die eine bei 91°, die andere bei 88° schmilzt (s. Wachs).

Kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurereihe: $C^nH^{2n}O^2$, als die Melissinsäure, sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Psyllostearylsäure: $C^{33}H^{66}O^2$, soll als Ester in dem Psyllawachs (s. S. 290) enthalten sein (Sundwik). Eine Säure der Formel: $C^{34}H^{68}O^2$ soll neben Cerotinsäure frei im Bienenwachs vorkommen (Schalfejew), ferner soll auch in dem Kakaoöl sich das Glycerid einer Säure: $C^{64}H^{128}O^2$: Theobromasäure, finden, was jedoch nach Traub nicht der Fall ist.

Seifen.

Als Seife bezeichnet man in des Wortes gewöhnlicher Bedeutung ein Gemisch der Alkalisalze der Stearin-, der Palmitin- und der Ölsäure. Die Seife entsteht bei der Einwirkung der heißen, wässerigen oder alkoholischen Lösung ätzender Alkalien auf die Fette, ein Gemisch der Glycerinäther der Stearinsäure (Tristearin), Palmitinsäure (Tripalmitin) und Ölsäure (Trioleïn), indem hierbei unter Abspaltung von Glycerin die Alkalisalze letzterer Säuren gebildet werden:

$$\underset{\text{Tristearin}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3} + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + 3\,\underset{\text{Stearins. Natrium}}{C^{18}H^{35}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3} + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + 3\,\underset{\text{Palmitins. Natrium}}{C^{16}H^{31}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Trioleïn}}{C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3} + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + 3\,\underset{\text{Ölsaures Natrium.}}{C^{18}H^{33}NaO^2}$$

Das Molekulargewicht des Tristearins ist 890, das des Tripalmitins 806 und das des Trioleïns 884; ein Gemisch, welches aus je gleichen Teilen dieser drei Glyceride besteht, Molekulargewicht $\frac{890+806+884}{3} = 860$, würde somit auf 860 Tle. 120 Tle. NaOH (= 3 Mol. NaOH) bedürfen, um 888 Tle. trockene Natronseife zu liefern.

Diesen Zersetzungsprozeß der Fette bezeichnet man als den Prozeß der Verseifung oder als Saponifikation. Das bei dem Verseifungsprozesse gebildete Glycerin bleibt nach der Abscheidung der Seife in der sogenannten Unterlauge und kann hieraus, wie S. 298 erörtert, gewonnen werden.

Vorkommen. Kleine Mengen seifenartiger Verbindungen scheinen sich im Blute, im Chylus, in der Lymphe, in der Galle, im Eiter und auch in den Exkrementen, vielleicht infolge der Einwirkung des Pankreasferments auf die durch die Nahrungsmittel zugeführten Fette, vorzufinden.

Je nach der Natur der Rohmaterialien, welche zur Herstellung der Seife verwendet werden, sind die Eigenschaften der letzteren verschiedene. Findet die Verseifung der Fette mittels Kaliumhydroxyd statt, so resultiert stets eine weiche, schmierige Seife — Kaliseife —, wogegen bei der Verseifung mittels Natriumhydroxyds stets harte Seifen — Natronseifen — gebildet werden.

Je nach der Art der Fettsubstanz, welche zur Herstellung der Seife dient, unterscheidet man unter den Natronseifen Talgseife und Ölseife. Von diesen besitzt die aus festen Fetten hergestellte Talgseife, vermöge ihres größeren Gehaltes an stearinsaurem und an palmitinsaurem Natrium, eine größere Härte als die aus flüssigen Fetten bereitete Ölseife, deren Hauptbestandteil das ölsaure Natrium bildet. Die Natrontalgseife und die Natronölseife unterscheiden sich auch durch das Verhalten ihrer heiß bereiteten alkoholischen Lösungen, von denen nur die der Natrontalgseife (1 : 20) beim Erkalten gelatiniert, nicht dagegen

die der Natronölseife. Natronölseife ist ferner in kaltem Wasser viel leichter löslich als Natrontalgseife.

Die Natronseifen zeichnen sich durch das Vermögen aus, Wasser in großer Menge, bis zu 50 und 60 Proz., in sich aufzunehmen, ohne dabei äußerlich sehr an ihrer Festigkeit einzubüßen. Die Kaliseifen besitzen in dieser Beziehung ähnliche Eigenschaften, sie bleiben jedoch bei hohem und bei niedrigem Wassergehalt stets schmierig.

Nach dem größeren oder geringeren Wassergehalt teilt man in technischer Hinsicht die Natronseifen noch ein in Kernseifen, geschliffene Seifen und in Leimseifen oder gefüllte Seifen (s. unten).

Die harten Seifen bilden feste, weiße oder grauweiße, in dünner Schicht durchscheinende, zuweilen kristallinische, in alkoholischer Lösung neutral reagierende Massen. Die Natronseifen verändern sich im trockenen Zustande nicht an der Luft, wogegen die Kaliseifen hygroskopisch sind. In Wasser lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig auf zu Flüssigkeiten, die namentlich im verdünnten Zustande stark schäumen (noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000). Die heiß bereitete, wässerige Seifenlösung erstarrt bei mäßiger Verdünnung in der Kälte zu einer durchscheinenden, gelatinösen Masse. Dampft man eine derartige wässerige Seifenlösung weiter ein, so wird sie mit steigender Konzentration dickflüssiger und geht allmählich in eine durchsichtige, fadenziehende, leimartige Masse, in den sogenannten Seifenleim, über. Konzentrierte wässerige Seifenlösungen verhalten sich ähnlich wie Kolloide.

Je nach der Menge und der Temperatur des zugesetzten Wassers ist die hydrolytische Spaltung der Seife eine mehr oder minder weitgehende. Dieselbe hängt ferner ab von der Natur der in der Seife enthaltenen Fettsäuren; Natriumstearat ist leichter spaltbar als Natriumpalmitat. Natriumoleat ist ferner in kaltem Wasser viel leichter löslich als Natriumstearat und Natriumpalmitat, deren volle Wirkung erst bei Anwendung von heißem Wasser zur Geltung kommt.

Durch Zusatz von viel kaltem Wasser wird die wässerige Seifenlösung in sich ausscheidendes saures fettsaures Alkali und gelöst bleibendes alkalireicheres, gegen Lackmus und Phenolphtaleïn alkalisch reagierendes, basisch fettsaures Salz zerlegt [1]). Beim Erwärmen löst

---

[1]) Nach den Untersuchungen von Chevreul und besonders von F. Krafft wird die Seife durch viel Wasser in saures fettsaures Alkali und freies Alkali gespalten. Hiermit stehen jedoch einige Reaktionen der wässerigen Seifenlösung direkt nicht im Einklang: Versetzt man eine erkaltete wässerige Lösung von *Sapo medicatus* 1 : 200, die gegen Phenolphtaleïnlösung stark alkalisch reagiert, mit Quecksilberchloridlösung oder möglichst säurefreier Mercuronitratlösung, so tritt eine rein weiße Fällung ein. Ebenso erleidet Calomel, welcher mit einer solchen Seifenlösung geschüttelt wird, unmittelbar keine Veränderung. Fügt man jedoch zuvor dieser Seifenlösung eine sehr geringe Menge Natronlauge zu, so tritt eine gelbrote, bzw. eine graue Färbung der Ausscheidungen sowie des Calomels ein.

Wird die wässerige Seifenlösung 1 : 200 durch Schütteln mit reinem Chlornatrium ausgesalzen und das Filtrat alsdann durch Zusatz einer geringen Menge von neutraler

das basisch fettsaure Alkali das ausgeschiedene saure fettsaure Alkali wieder auf. Hierdurch erklärt es sich, daß die Seifen in warmem Wasser klar löslich sind, obschon hierdurch noch eine weitergehende, bis zur Bildung von freiem Alkali fortschreitende Spaltung eintritt, als durch kaltes Wasser.

Kochsalz und andere leicht lösliche Salze der Alkalimetalle scheiden die Seife aus ihrer wässerigen Lösung durch Verminderung der Löslichkeit aus — Aussalzen der Seife, s. unten —, Calcium- und Magnesiumsalze, ebenso Wasser, welches diese Verbindungen in beträchtlicher Menge enthält (sogenanntes hartes Wasser, s. I. anorg. Teil, S. 161), verursachen in wässeriger Seifenlösung eine Abscheidung von fettsaurem Calcium und Magnesium — Kalk- und Magnesiaseife —. Wendet man daher hartes Wasser zum Waschen an, so kommt die Wirkung der Seife erst dann zur Geltung, nachdem durch dieselbe die in dem Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumverbindungen vollständig ausgeschieden sind. Auch Kohlensäure vermag die Seife aus ihrer wässerigen Lösung abzuscheiden; stark kohlensäurehaltige Wässer eignen sich daher ebensowenig zum Waschen mit Seife, wie stark salzhaltige.

Die Kaliseifen werden durch Natriumsalze, z. B. durch Chlornatrium, derartig zersetzt, daß das entsprechende Kaliumsalz, bei Anwendung von Chlornatrium also Chlorkalium gebildet wird, und Natronseife entsteht. Diese Umsetzung ist jedoch keine quantitative, sondern nur eine teilweise. Auch durch die Salze der Schwermetalle erleidet die wässerige Seifenlösung, unter Abscheidung der entsprechenden fettsauren Metalle, eine Zersetzung.

In Alkohol lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig zu farblosen, leicht filtrierbaren Flüssigkeiten. Wie bereits oben erwähnt, gelatinieren nach dem Erkalten die alkoholischen Lösungen der Talgseifen, während dies bei denen der Ölseifen nicht der Fall ist. Bei längerer Aufbewahrung scheiden sich aus diesen Gallerten, namentlich wenn dieselben reich an Natriumstearat sind, kristallinische, feste Körnchen letzterer Verbindung aus. Gallerten, welche aus Gemischen von Talg- und Ölseifen bereitet sind, zeigen hierzu weniger Neigung; derartige Seifengemische eignen sich daher besser zur Darstellung des sogenannten Opodeldok, als die reinen Talgseifen. In Äther, Petroleumäther und Benzol lösen sich die Seifen nur in sehr geringer Menge auf.

Die Anwendbarkeit der Seife zum Waschen und Reinigen von Stoffen usw. beruht auf der bereits erwähnten Zersetzung derselben durch Wasser in saures fettsaures Alkali und in alkalireicheres, basisches Salz. Letzteres besitzt die Fähigkeit, Fettsubstanzen zu binden und sie dadurch in Wasser löslich zu machen, während saures fettsaures Alkali die Fettsubstanzen durch Emulgierung einhüllt und sie hier-

Chlorcalciumlösung noch von Spuren gelöster Seife befreit, so wird dasselbe durch Phenolphtaleïnlösung nicht mehr gerötet. Letzteres ist dagegen der Fall, wenn der Seifenlösung zuvor eine sehr geringe Menge Natronlauge zugesetzt war.

durch von den zu reinigenden Gegenständen entfernt. Die reinigenden Eigenschaften der Seife werden noch durch die physikalischen Eigenschaften ihrer wässerigen Lösung gefördert, indem dieselbe gegen fettartige Substanzen ein starkes Emulgierungsvermögen besitzt und ferner fähig ist, die meisten Stoffe schnell zu benetzen und daher in die Poren der Gewebe usw. leichter einzudringen als reines Wasser.

Medizinische Seife.

Sapo medicatus.

Geschichtliches. Die ersten bestimmten Angaben über die Seife und ihre Bereitung finden sich in den naturwissenschaftlichen Schriften des Plinius, welcher die Erfindung derselben den Galliern zuschreibt. Während des Mittelalters erfreute sich die in Venedig fabrizierte Seife eines besonderen Ansehens. In rationeller Weise findet die Darstellung der Seife erst statt, seitdem Chevreul (1823) durch seine Untersuchungen die chemische Natur der Fette kennen lehrte und hierdurch den Verlauf des Verseifungsprozesses aufklärte.

Darstellung. In einer geräumigen Porzellanschale erwärme man 120 Tle. möglichst kohlensäurefreier Natronlauge vom spez. Gew. 1,168 bis 1,172 (entsprechend einem Gehalt von 15 Proz. NaOH) im Dampfbade und setze nach und nach, unter beständigem Umrühren, ein geschmolzenes Gemenge von 50 Tln. Schweinefett und 50 Tln. Provenceröl zu. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers und stetem Rühren erhitze man alsdann die Mischung eine halbe Stunde lang, füge dann 12 Tle. Alkohol von 90 Proz. und schließlich, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Tle. Wasser zu. Alsdann erhitze man, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge, bis sich die Masse in einen vollständig gleichmäßigen, durchsichtigen, in heißem Wasser klar löslichen Seifenleim verwandelt hat. Letzterem füge man eine filtrierte Auflösung von 25 Tln. reinen Chlornatriums in 75 Tln. destillierten Wassers[1]) zu, erwärme die Mischung, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat — ausgesalzen ist — und stelle die Masse schließlich zum Erkalten beiseite. Die erstarrte Seife hebe man alsdann von der darunter befindlichen Lauge — Unterlauge — ab, wasche dieselbe mit destilliertem Wasser ab und befreie sie durch Auspressen von eingeschlossener Unterlauge. Die so gewonnene Seife werde zerkleinert, an einem mäßig warmen Orte getrocknet und schließlich fein gepulvert.

Die aus je 50 Tln. Fett und Provenceröl gewonnene Ausbeute an trockener Seife wird etwas mehr als 100 Tle. betragen.

Eigenschaften. Die nach vorstehenden Angaben bereitete Seife gehört zur Kategorie der Natronölseifen. Sie besteht zu etwa $^2/_3$ aus ölsaurem Natrium, dem etwa $^1/_3$ stearinsaures und palmitinsaures Natrium (einschließlich arachinsaurem Natrium) beigemengt ist. Die medizinische Seife bildet ein weißes, nahezu geruchloses Pulver, welches in heißem Wasser und in Alkohol vollkommen klar löslich ist.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der medizinischen Seife ergibt sich durch die feine Verteilung, die weiße Farbe, den durchaus nicht ranzigen Geruch und die vollständige Löslichkeit in heißem Wasser und in Alkohol.

[1]) An Stelle des reinen Chlornatriums kann auch gewöhnliches Chlornatrium Verwendung finden, jedoch ist die Lösung desselben vor der Filtration, zur Abscheidung des Magnesiums, mit Sodalösung schwach alkalisch zu machen.

Die Anwesenheit von unverseiftem Fett würde sich durch die trübe Löslichkeit der Seife in Wasser kundtun, ebenso würde dasselbe der Seife durch Schütteln mit Chloroform, worin die Seife unlöslich ist, entzogen werden und beim Verdunsten dann zurückbleiben.

Metalle usw. 1 g der zu prüfenden Seife werde in der zehnfachen Menge warmen Wassers gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt: es trete keine Färbung ein.

Freies Alkali. Die Anwesenheit von freiem oder von kohlensaurem Alkali würde sich in der zu prüfenden Seife dadurch bemerkbar machen, daß die durch mäßiges Erwärmen, 1 : 100, bereitete wässerige Lösung derselben nach dem Erkalten mit Quecksilberchloridlösung einen gelben oder rotbraunen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid liefert, wogegen reine Seife nur einen ungefärbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd erzeugt. Auch durch Schütteln einer derartigen Lösung mit Calomel oder durch Versetzen derselben mit möglichst säurefreier Mercuronitratlösung kann die Gegenwart von freiem Alkali durch die hierdurch verursachte Schwärzung (Hg^2O) nachgewiesen werden (s. auch unter Hausseife). Die durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g Seife in 10 ccm Weingeist werde auf Zusatz von einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) nicht gerötet.

Ölseife.

Sapo oleaceus, Sapo venetus, Sapo hispanicus,
venetianische Seife, Marseiller Seife.

Die sogenannte venetianische Seife, welche noch mehr als die medizinische Seife als eine Natronölseife zu charakterisieren ist, wird besonders in südlichen Gegenden, in denen der Ölbaum kultiviert wird, aus den schlechteren Sorten des Olivenöls fabriziert. Ursprünglich geschah die Fabrikation dieser Seife fast ausschließlich in Marseille aus Olivenöl und Natronlauge, die aus natürlicher Soda bereitet wurde. Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Ölseife unter Anwendung von gewöhnlicher, aus künstlicher Soda bereiteter Natronlauge auch an anderen Orten Frankreichs, wie Lyon, Toulon, Paris, sowie auch in Italien, Spanien und in anderen südlichen Ländern.

Findet die Darstellung der Ölseife nur aus Olivenöl statt, so gleicht dieselbe im wesentlichen der medizinischen Seife, von der sie sich nur durch die geringere Sorgfalt, welche bei ihrer Bereitung zur Anwendung gelangt und durch einen etwas geringeren Gehalt an palmitinsaurem und an stearinsaurem Natrium unterscheidet. Häufig werden jedoch dem zu verseifenden Baumöle andere fette Öle zugesetzt, wie z. B. Baumwollensamenöl, Sesamöl, Kokosnußöl, Erdnußöl, Mohnöl, Leinöl usw., so daß sich hierdurch die Zusammensetzung und die Eigenschaften der hieraus produzierten Seife ändern. Die Ölseife ist in kaltem Wasser um so leichter löslich, je größer ihr Gehalt an ölsaurem Natrium ist.

Prüfung. Die venetianische Seife bilde eine weiße oder grünlich-weiße, harte, trockene, geschmeidige Masse, welche weder eine schmierige, noch eine zähe Beschaffenheit zeigt. In warmem Wasser sei dieselbe vollkommen klar löslich, ebenso löse sie sich auch in erwärmtem Alkohol von 90 Proz. (1 : 20) vollständig oder bis auf einen sehr kleinen Rückstand (1 bis 2 Proz.) auf: fremde Beimengungen. Die so erhaltene alkoholische Seifenlösung gelatiniere nicht beim Erkalten: Talg- oder Fettseife.

Der Wassergehalt der venetianischen Seife übersteige 20 Proz. nicht (über die Bestimmung desselben s. unter Hausseife). Sie enthalte ferner kein unverseiftes Öl, keine Metalle und kein freies Alkali (vgl. *Sapo medicatus*).

Die venetianische Seife diente nach der *Pharm. germ. Ed. I.* zur Darstellung von Seifenspiritus (1 Tl. Ölseife, 3 Tle. Alkohol, 2 Tle. Rosenwasser) und von Seifenpflaster. Sie wird zum Waschen von Seidenzeug usw. verwendet.

Hausseife.

Sapo domesticus, Sapo sebacinus, Talgseife, gewöhnliche Seife.

Zur Herstellung der Hausseife dienen gewöhnlich nur feste Fette, wie Talg, Schweinefett oder Gemische aus beiden. Wird die Verseifung dieser Fette durch Ätznatron bewirkt, so besteht die resultierende Seife im wesentlichen aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium, gemischt mit kleineren Mengen von ölsaurem Natrium. Nicht selten findet jedoch die Verseifung des Fettes, behufs Darstellung von Hausseife, mit Kalilauge oder mit einem Gemisch aus Kali- und Natronlauge und darauf folgendes Aussalzen mit Kochsalz statt. Da durch die Einwirkung des Chlornatriums auf die in letzterem Falle gebildete Kaliseife diese nur zum Teil in Natronseife übergeführt wird (vgl. oben), so besteht die auf diese Weise bereitete Seife aus einem Gemisch der Kalium- und Natriumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und in geringerer Menge der Ölsäure.

Darstellung. Zur Darstellung der Hausseife im kleinen fügt man zu dem in einem geräumigen Kessel geschmolzenen Talg oder Fett allmählich unter Umrühren eine gleiche Gewichtsmenge einer etwa 15proz. Ätzlauge, bedeckt den Kessel mit einem Deckel und kocht alsdann die Masse unter zeitweiligem Umrühren, bis sie eine gleichmäßige, durchsichtige, zusammenhängende, leimartige Beschaffenheit — die des Seifenleimes — angenommen hat. Um die Bildung des Seifenleimes zu fördern, läßt man zu der kochenden Masse noch zeitweilig kleine Mengen verdünnterer Ätzlauge, sogenannter Abrichtelauge, zufließen.

Zweckmäßiger ist es, entsprechend der technischen Seifendarstellung, das zu verseifende Fett durch Erhitzen mit einer schwachen Natronlauge von 5 bis 6 Proz. NaOH erst zu emulgieren und der kochenden Mischung dann allmählich das zur vollständigen Verseifung nötige Quantum konzentrierterer Lauge (von 16 bis 18 Proz. NaOH) — Feuerlauge — zuzusetzen.

Die Verseifung erfolgt in der Technik in tiefen, konischen, aus Schmiede- oder Gußeisen gefertigten Kesseln, deren oberer Teil, der sogenannte Sturz, über das Mauerwerk hinausragt. Die Erhitzung erfolgt entweder durch direkte Feuerung oder durch gespannten Wasserdampf, welcher entweder in das zu verseifende Gemisch eingeleitet wird, oder mit welchem die Siedekessel nur von außen erhitzt werden. Das Umrühren der zu verseifenden Masse geschieht entweder durch Handbetrieb (Umkrücken) oder durch selbsttätige Rührwerke verschiedener Konstruktion.

Ist die vollständige Verseifung des Fettes erfolgt, so schreitet man zum Aussalzen der Seife. Letzteres besteht darin, daß man dem heißen Seifenleime Kochsalz zusetzt (auf 100 Tle. verseiftes Fett 15 bis 18 Tle. Kochsalz) und die Masse alsdann noch so lange im Sieden erhält, bis sich der Seifenleim in eine weiße, geronnene, griesartige Masse verwandelt hat, unter welcher sich eine vollkommen klare Flüssigkeit — die Unterlauge — befindet. Hat sich die Unterlauge in der Ruhe vollständig geklärt, so trennt man sie von der darauf schwimmenden Seife durch Abfließenlassen.

Die weitere Behandlung der ausgesalzenen Seife richtet sich wesentlich nach der Beschaffenheit der Rohmaterialien und weiter nach dem Wassergehalte, den die fertige Seife besitzen soll. War der angewendete Talg

bzw. das Fett rein und die Verseifung eine vollständige, so kann die ausgesalzene Seife unmittelbar auf Kernseife, bzw. geschliffene Seife verarbeitet werden. War der angewendete Talg dagegen unrein, muß die Seife daher zur Erzielung eines gefälligeren Aussehens erst noch gereinigt werden, so löst man sie in ganz schwacher Natronlauge — Abrichtelauge —, salzt sie von neuem aus, läßt die Unterlauge abermals ab und wiederholt diese Operationen so oft, bis die erforderliche Reinheit der Seife erzielt ist.

Je nach dem größeren oder geringeren Wassergehalt der Hausseife und der dadurch bedingten verschiedenen äußeren Beschaffenheit unterscheidet man Kernseife, glatte oder geschliffene Seife und gefüllte Seife. Die eigentliche Kernseife wird erhalten, wenn man die ausgesalzene Seife nochmals in verdünnter Natronlauge löst und den so entstandenen Seifenleim dann unter Zusatz von etwas Kochsalz so weit einkocht, bis die Seife sich in eine gleichmäßig geschmolzene, blasenfreie Masse verwandelt hat, in welcher nach dem Abheben von der kochsalzhaltigen Unterlauge und Erkalten feine Kristallfäden entstehen. Die kleinen Unreinigkeiten, welche in der Seife immer vorhanden sind, setzen sich hierbei, namentlich beim langsamem Erkaltenlassen der Formen in dem nicht kristallisierenden Teile der Kernseife ab und bilden hierdurch die natürliche Marmorierung derselben.

An Stelle der eigentlichen Kernseife findet sich jetzt meist nur eine gut ausgesalzene gewöhnliche Seife im Handel, der man die den geringen Wassergehalt charakterisierende natürliche Marmorierung auf künstlichem Wege, durch Zusatz geringer Mengen von Colcothar, Braunstein, Ultramarin usw., erteilt. Eine wirkliche Kernseife enthält nur 10 bis 15 Proz. Wasser.

Die glatte oder geschliffene Seife unterscheidet sich von der Kernseife durch einen größeren Wassergehalt, sowie das Fehlen der kristallinischen Beschaffenheit und der natürlichen Marmorierung. Dieselbe entsteht entweder durch das sogenannte Schleifen der Kernseife, indem man den Wassergehalt der letzteren durch Sieden mit Wasser oder mit verdünnter Lauge erhöht und der Seife auf diese Weise die Fähigkeit benimmt, kristallinisch zu erstarren, oder gewöhnlich dadurch, daß man die ausgesalzene Seife mit wenig verdünnter Lauge nur kurze Zeit sieden und alsdann die Masse in den Formen erstarren läßt. Der Wassergehalt der geschliffenen Seifen schwankt zwischen 20 und 30 Proz.

Als Oberschalseife schätzte man früher die obersten, mit natureller Kruste versehenen Stücke der Seife, welche man für besser hielt, als die aus der Mitte der Seifenblöcke geschnittenen Stücke. Jetzt gibt man bisweilen geschliffener, sogar auch gefüllter Seife das Ansehen der Oberschalseife, indem man die weiche Seifenmasse in flache Formen gießt und die Oberfläche durch Rühren mit einem Stäbchen zu einer rauhen macht.

Die Leimseife oder gefüllte Seife, auch Eschweger Seife, Schweizer Seife oder künstliche Kernseife genannt, bildet infolge ihres großen Gehaltes an Wasser, Glycerin und Salzen die geringste Seifensorte des Handels. Die gefüllten Seifen werden meist dadurch erhalten, daß man den bei der Verseifung gebildeten Seifenleim nur so unvollkommen aussalzt, daß sich die Unterlauge nicht von der Seife trennt, sondern die ganze Masse zusammenbleibt, um nach dem Erstarren direkt als Seife Verwendung zu finden — Leimseifen —. Bisweilen geschieht „das Füllen“ der Seifen auch dadurch, daß man der weichen geschliffenen Seife, nach dem Eingießen in die Formen, noch Wasser oder verdünnte Lauge durch Einrühren zusetzt, welches dann von der Seife wie Kristallwasser gebunden wird.

Die gefüllte Seife enthält außer dem Glycerin und den Salzen, welche sich in der nicht abgeschiedenen Unterlauge befinden, 40 bis 70 Proz. Wasser.

Die Fähigkeit, gefüllte Seifen zu liefern, welche trotz ihres hohen Wassergehaltes in ihrem Äußeren hart und trocken erscheinen, besitzt besonders das Kokosnußöl. Die aus letzterem durch Verseifung mittels starker Natronlauge bereitete Seife — Kokosnußölseife, Kokosnußölsodaseife — erhärtet schnell und bildet trotz hohen Wassergehaltes eine äußerlich harte, durchscheinende, stark schäumende, weiße Masse. Da die Kokosnußölseife die Fähigkeit besitzt, ihre wasserbindende Kraft auch auf andere Seifen zu übertragen, so pflegt man das Kokosnußöl nur selten rein zu verseifen, sondern dasselbe, gemengt mit anderen Fetten oder fetten Ölen, wie z. B. Talg, Palmöl, Mandelöl usw., zur Verseifung zu bringen. Wendet man zur Verseifung derartig mit Kokosnußöl gemischter Fette konzentrierte Natronlauge an, so erfolgt die Seifenbildung bei fleißigem Umrühren schon weit unter 100° (Seife auf kaltem Wege bereitet). So läßt sich z. B. ein Gemisch aus 500 Tln. Kokosnußöl und 500 Tln. Talg oder Schweinefett schon bei 30° durch 420 Tle. Natronlauge von 1,410 spez. Gew. durch einfaches Rühren verseifen und die gleichmäßig gewordene Masse dann noch mit 100 Tln. Wasser versetzen.

Prüfung. Der Wert oder Unwert der Hausseife läßt sich kaum nach der äußeren Beschaffenheit und der Härte derselben beurteilen, da häufig gefüllte Seifen äußerlich derartig hergestellt werden, daß sie von normalen Seifen durch das Äußere kaum unterschieden werden können. Etwas mehr Anhalt bietet schon das Verhalten, welches die zu beurteilende Seife bei ihrer Anwendung zum Waschen zeigt. Eine gute Kernseife gibt beim Waschen nur spärlich von ihrer Masse an den zu reinigenden Gegenstand ab, es ist daher ein wiederholtes Reiben damit erforderlich, ehe derselbe so viel Seife aufgenommen hat, als zur Wegnahme des Schmutzes nötig ist. Stark wasserhaltige Seifen und noch mehr solche, welche Lauge, Glycerin und Salze einschließen, vermindern sich beim Gebrauche sehr schnell, indem sie weich werden und infolgedessen an die zu reinigenden Gegenstände viel mehr abgeben, als zur Entfernung der anhaftenden Unreinigkeiten erforderlich ist.

Gute Hausseife erleide ferner bei längerer Aufbewahrung keine wesentliche Verminderung ihres Gewichtes und Volumens, ebensowenig bekleide sich die Oberfläche derselben mit Auswitterungen von Soda, Kochsalz usw.

Für die weitere Beurteilung der Hausseife ist besonders die Bestimmung des Wassergehaltes und die der Fettsäuren von Wichtigkeit.

Wassergehalt. Zur Ermittelung des Wassergehaltes der Hausseife entnehme man dem Inneren derselben ein größeres Stück als Durchschnittsprobe, verwandle es durch Schaben in möglichst dünne Lamellen, wäge von letzteren 5 bis 10 g genau in einem verschließbaren Gefäße ab, trockene zunächst bei 60 bis 70°, dann bei 100° im Wasserbade oder besser im Trockenschranke (s. I. anorg. Teil, Fig. 61, S. 151) bis zum konstanten Gewichte und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator.

Frische, lufttrockene gewöhnliche Hausseife verliere bei 100° nicht mehr als 20 Proz., gute Kernseife nicht mehr als 10 bis 15 Proz. Wasser.

Fettsäurebestimmung. Zur Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure) übergieße man in einem Becherglase 10 g einer zerkleinerten Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 40 g Wasser und erhitze im Wasserbade so lange, bis die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Fettschicht vollkommen klar geworden ist. Hierauf füge man zu der geschmolzenen Masse 5 g reines, trockenes Wachs, erhitze, bis letzteres sich mit den Fettsäuren vollkommen gemischt hat, und lasse alsdann erkalten. Die erstarrte Fettscheibe ist alsdann von der wässerigen Flüssigkeit abzuheben und

nach dem Abspülen mit Wasser und Abtrocknen mit Fließpapier, nötigenfalls nach dem Trocknen im Exsikkator, schließlich zu wägen. Das Gewicht der Fettscheibe minus 5 g ist dann gleich dem der Fettsäuren, welche in der geprüften Seife vorhanden waren.

Die Menge der Fettsäuren läßt sich auch derartig bestimmen, daß man die in einem Arzneiglase aus 10 g Seife in obiger Weise klar abgeschiedenen Säuren, nach dem Erkalten, in 55 ccm Petroleumbenzin auflöst und von der klaren Lösung dann 30 ccm (= 5 g Seife) in einem gewogenen Kölbchen verdunsten läßt. Der Rückstand ist hierauf bei 75° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und, nach dem Erkalten im Exsikkator, schließlich zu wägen.

Eine normale Natronseife mit 10 Proz. Wassergehalt enthält etwa 82 bis 83 Proz. Fettsäuren[1]), eine solche mit 15 Proz. Wassergehalt etwa 78 bis 80 Proz., eine solche mit 20 Proz. Wassergehalt etwa 72 bis 73 Proz. und eine solche mit 25 Proz. Wasser etwa 67 bis 68 Proz. — Seifen, welche aus einem Gemische von Kali- und Natronseife bestehen, liefern eine etwas geringere Menge an Fettsäuren.

Da die aus der Seife abgeschiedenen reinen Fettsäuren sich in der Konsistenz nur wenig von den zur Verseifung angewendeten Fetten unterscheiden, so läßt sich aus der Beschaffenheit und dem Schmelzpunkte derselben leicht ein Schluß auf die Natur des Fettes (ob starres oder flüssiges Fett) ziehen, welches die betreffende Seife geliefert hat. Die Bestimmung des Schmelzpunktes der abgeschiedenen Fettsäuren geschieht in der Weise, wie dieselbe S. 125 erörtert wurde. Man lasse jedoch die im Kapillarrohr aufgesogenen Fettsäuren vor der Bestimmung des Schmelzpunktes erst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur liegen.

Harzseife. Zum Nachweise einer Beimengung von Harzseife, die sich meist schon durch die braungelbe Farbe anzeigt, koche man die aus der zu prüfenden Seife auf obige Weise abgeschiedenen, nicht mit Wachs versetzten Fettsäuren mit Alkohol von 60 Proz. aus, lasse die erzielte Lösung an einem kühlen Orte einige Zeit stehen, gieße die klare Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Fettsäuren ab und verdunste dieselbe. Bei Anwesenheit von Harzseife verbleibt hierbei ein mehr oder minder reichlicher Rückstand von harziger Beschaffenheit, auf welchen Salpetersäure in der Wärme lebhaft einwirkt, unter Bildung einer Flüssigkeit, die durch Übersättigung mit Ammoniak sich intensiv braunrot färbt.

Auch durch Behandeln der getrockneten und zerkleinerten Fettsäuren mit kaltem Eisessig lassen sich die Harzsäuren extrahieren. Der Schmelzpunkt der bei dem Verdunsten verbleibenden Harzsäure liegt über 100°.

Einfache und zugleich exakte Methoden für die quantitative Bestimmung des Harzes in der Seife fehlen zurzeit noch. Annähernd läßt sich der Harzgehalt in der Seife in folgender Weise bestimmen: 2 bis 3 g des Harz-Fettsäuregemisches (durch verdünnte Schwefelsäure aus der zu prüfenden Seife ohne Wachszusatz abgeschieden, s. oben) werden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung, unter Abkühlung, mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierdurch werden die Fettsäuren in ihre Äthyläther verwandelt, wogegen die Harzsäuren unverändert bleiben. Nachdem die Fettsäure-Äthyläther sich abgeschieden haben (nach etwa drei

[1]) Diese Zahlenwerte beziehen sich auf die Fettsäuren selbst, d. h. Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, + Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, + Ölsäure $C^{18}H^{34}O^2$, und nicht auf Fettsäureanhydride. Wollte man die Fettsäuremenge in Gestalt von Säureanhydriden ausdrücken, wie es bei vollständigen Seifenanalysen der Fall zu sein pflegt, so ziehe man von den für die Säuren selbst gefundenen Werten für je 100 Tle. 3,25 Tle. ab.

Viertelstunden), läßt man noch eine halbe Stunde stehen, fügt dann 100 bis 125 ccm heißes Wasser zu und schüttelt die wieder erkaltete Mischung mit 50 bis 75 ccm Petroleumäther. Letzterer löst nur die Harzsäuren auf. Diese Petroleumätherlösung werde dann im Scheidetrichter von den Fettsäureäthern getrennt, hierauf mit etwas Wasser gewaschen und mit einer Lösung von 0,5 g Kalihydrat in 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser geschüttelt, bis alles Harz gelöst ist. Diese Lösung lasse man dann von dem Petroleumäther abfließen, übersättige sie mit Salzsäure, sammele die wieder ausgeschiedenen Harzsäuren auf einem gewogenen Filter, wasche sie aus und trockene sie im Wägegläschen bis zum konstanten Gewicht bei 100° (Landin, Twitchell).

Art des Alkali. Die Erkennung des in der zu prüfenden Seife enthaltenen Alkalis geschieht durch qualitative Prüfung der sauren, von den abgeschiedenen Fettsäuren getrennten Flüssigkeit.

Kieselsäure, Kreide, Gips, Schwerspat, Kochsalz, Soda, Borax usw. bleiben ungelöst bei der Behandlung der zu untersuchenden Seife mit erwärmtem Alkohol. Eine Beimengung von Wasserglas läßt sich leicht in der Seife erkennen, wenn man aus der erwärmten wässerigen Lösung derselben die Fettsäuren mittels verdünnter Schwefelsäure abscheidet (s. oben). In letzterem Falle scheidet sich die Kieselsäure als gallertartige Masse am Boden des zur Zersetzung benutzten Gefäßes ab. Soll die Kieselsäure quantitativ ermittelt werden, so hebe man die erstarrten Fettsäuren ab, dampfe die saure Flüssigkeit zur Trockne ein und durchfeuchte den Verdampfungsrückstand mit starker Salzsäure. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen weiche man diese Masse mit heißem Wasser auf, wasche die ausgeschiedene Kieselsäure mit heißem Wasser und wäge sie nach dem Trocknen und Glühen als SiO^2.

Glycerin. Bei unvollständigem Aussalzen enthält die Seife, namentlich die sogenannte gefüllte Seife, stets wechselnde Mengen von Glycerin. Zum Nachweise desselben neutralisiere man die von den abgeschiedenen Fettsäuren befreite Flüssigkeit (s. unter Fettsäurebestimmung) mit Sodalösung, verdampfe sie im Wasserbade bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne und extrahiere den Verdampfungsrückstand mit einem Gemisch aus 1 Tl. Äther und 2 Tln. Alkohol. Verdampft man letztere Lösung, so verbleibt das Glycerin als sirupartige, süß schmeckende Flüssigkeit, deren Menge durch Trocknen bei 100° und Wägen annähernd ermittelt werden kann.

Genauer läßt sich das Glycerin in der von den Fettsäuren befreiten Flüssigkeit nach dem Verfahren von Shukoff und Shestakoff (s. S. 305) oder auch in folgender Weise bestimmen. Man scheide aus 5 g Seife in obiger Weise die Fettsäuren ab, filtriere, wasche mit Wasser nach und neutralisiere das Filtrat mit Kalilauge. Hierauf löse man darin 10 g festes Ätzkali auf und füge bei gewöhnlicher Temperatur so viel Kaliumpermanganatlösung von 5 Proz. zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blauviolett oder schwärzlich gefärbt ist. Sodann verfahre man, wie S. 255 angegeben ist.

Von transparenten Glycerinseifen wende man zu obigen Bestimmungen nur etwa 1 g an. Die Gegenwart von Zucker (in der von den Fettsäuren getrennten, zuvor neutralisierten Flüssigkeit durch Fehlingsche Kupferlösung nachzuweisen) hindert obige Bestimmung mit Kaliumpermanganat. Genügt in letzterem Falle nicht die annähernde Bestimmung des Glycerins durch Extraktion mit Äther-Alkohol (s. oben), so prüfe man die fettsäurefreie Flüssigkeit nach dem Verfahren von Shukoff und Shestakoff (s. S. 305) oder verfahre ähnlich wie bei der Bestimmung des Glycerins im Wein (s. dort).

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers kann nötigenfalls die von den Fettsäuren befreite Flüssigkeit dienen. Man neutralisiere dieselbe zu diesem Zwecke mit Natronlauge, bestimme darin alsdann den Zucker mittels Fehlingscher Kupferlösung als Invertzucker (s. dort) und rechne letzteren auf Rohrzucker um ($2\,C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$).

Freies und kohlensaures Alkali. Zum Nachweise von freiem und kohlensaurem Alkali betupfe man den frischen Querschnitt der Seife mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder besser noch mit einer solchen von möglichst säurefreiem salpetersauren Quecksilberoxydul. Im ersteren Falle tritt bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ein mehr oder minder rotbrauner Fleck von Quecksilberoxychlorid auf, im letzteren Falle ein grauer oder grauschwarzer von Quecksilberoxydul. Auch durch Betupfen einer frischen Schnittfläche mit alkoholischer Phenolphtaleïnlösung (1 : 20): Rotfärbung, sowie durch Verreiben der Seife mit Calomel und wenig Wasser: eintretende Schwärzung —, läßt sich nicht gebundenes Alkali zum Nachweis bringen. Siehe auch *Sapo medicatus*. Über die quantitative Bestimmung des freien, kohlensauren und an Fettsäuren gebundenen Alkalis siehe unter Schmierseife.

Unverseiftes Fett. Das Vorhandensein von unverseiftem Fett gibt sich in etwas beträchtlicherer Menge meist schon durch die fettige Beschaffenheit der Seife und durch die Schwierigkeit, davon eine klare Lösung in warmem Wasser zu erzielen, zu erkennen. Schüttelt man ferner die bei 100° getrocknete und zerkleinerte Seife mit Chloroform, so wird durch letzteres das unverseifte Fett entzogen, während die Seife darin unlöslich ist. Behufs quantitativer Bestimmung extrahiere man 5 g bei 100° getrockneter, gepulverter Seife mit Chloroform im Soxhletschen Apparate (siehe Milch). Geringe Mengen von unverseifbaren Stoffen (Cholesterinen) sind in allen Seifen enthalten.

Stearinseife, *Sapo stearinicus*, *Sapo sebacinus purus*, *Natrium stearinicum*, reine Talgseife. Darstellung. 100 Tle. zerkleinerter käuflicher Stearinsäure trage man unter Umrühren in eine filtrierte, heiße Lösung von 56 Tln. kristallisierten Natriumcarbonats in 300 Tln. Wasser ein und erhitze, bis ein vollständig gleichmäßiger, durchsichtiger Seifenleim entstanden ist. Letzteren versetze man mit einer heißen, filtrierten Lösung von 25 Tln. Kochsalz und 5 Tln. Soda, erhitze, bis sich die Seife von der Unterlauge vollständig geschieden hat, und lasse dann erkalten. Die erstarrte Seife werde hierauf abgehoben, mit Wasser abgewaschen, gepreßt, getrocknet und gepulvert. Die auf diese Weise dargestellte Seife besteht aus einem Gemische von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium. Sie findet Verwendung zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung der unlöslichen Metallseifen.

Butterseife, *Sapo butyrinus*. Zur Darstellung von Butterseife, welche bisweilen zu arzneilichen Zwecken und zur Bereitung von Opodeldok dient, befreie man die Kuhbutter zunächst von beigemengtem Kochsalz, Caseïn usw., indem man sie im geschmolzenen Zustande absetzen läßt, das klare Fett abgießt und den letzten Rest an einem warmen Orte durch ein trockenes Filter filtriert, oder indem man die Butter mit einer heißen, verdünnten Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, die Mischung an einem warmen Orte bis zur vollständigen Klärung beiseite stellt und alsdann das Butterfett nach dem Erkalten von der Flüssigkeit abhebt. Die Verseifung des derartig gereinigten Butterfettes werde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des Gemisches von Schweinefett und Olivenöl, behufs Darstellung von *Sapo*

medicatus (s. dort). Auf 100 Tle. gereinigten Butterfetts wende man jedoch 100 Tle. frischer Natronlauge von 20 Proz. NaOH an.

Die Butterseife gleicht in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen einer aus Schweinefett bereiteten Hausseife. Außer stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natrium enthält dieselbe sehr kleine Mengen von den Natriumsalzen der Arachinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Caprinsäure. Die bei der Verseifung der Buttersäure gebildeten Natriumsalze der Buttersäure, Capronsäure und Caprylsäure verbleiben in der Unterlauge.

Toilettenseife. Die Herstellung der Toilettenseife geschieht in einer ähnlichen Weise wie die der Hausseife oder der Ölseife. Um dieser Seife jedoch ein möglichst gefälliges Aussehen in der Masse, in der Farbe und in dem Geruche zu geben, ist man bemüht, aus reineren Materialien ein möglichst neutrales, weder freies Alkali, noch unverseiftes Fett enthaltendes Produkt darzustellen, welches alsdann meist gefärbt und mit ätherischen Ölen oder Essenzen versetzt wird.

Die Toilettenseifen gehören gewöhnlich zur Kategorie der geschliffenen oder der gefüllten Seifen, sie besitzen infolgedessen immer einen sehr beträchtlichen Wassergehalt.

Häufig geschieht die Bereitung der Toilettenseifen auf kaltem Wege (s. S. 491), indem Gemische aus Kokosnußöl mit anderen Fetten hierbei zur Verseifung gelangen. Da es jedoch sehr schwierig ist, auf diese Weise eine neutrale, von überschüssigem Alkali vollständig freie Seife zu gewinnen, so enthalten derartige Seifen sehr häufig, neben hohem Wassergehalt, auch noch ätzendes oder kohlensaures Alkali, eine Beimengung, welche bei längerem Gebrauche die Haut spröde und rissig macht (über die Prüfung hierauf siehe unter Hausseife.)

Die transparenten oder durchscheinenden Seifen werden dargestellt durch Lösen von gut ausgetrockneter, zerkleinerter Talgseife in etwa dem gleichen Gewichte Alkohol, Ausgießen der durch Absetzenlassen geklärten Masse in Formen und Eintrocknenlassen während mehrerer Wochen. Die vorzugsweise im transparenten Zustande hergestellte Glycerinseife wird gewonnen durch Lösen von gewöhnlicher Seife in einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin, unter Anwendung von Wärme. Die auf diese Weise gewonnene Seifenlösung wird nach dem Absetzen in Formen gegossen, worin sie nach Verlauf mehrerer Wochen erstarrt. In ähnlicher Weise, wie man die geschmolzene Seife oder den Seifenleim mit Farbstoffen und ätherischen Ölen versetzt, kann man dieselbe auch mit anderen Stoffen, wie Schwefel, Tannin, Bimsstein, Teer, Galle, Phenol, Naphtol usw., vermischen und so Seifen herstellen, welche vermöge des Gehaltes an diesen Stoffen medizinische Verwendung finden: medizinische Seifen.

Sublimatseife wird durch Vermischen von Seife, die etwas freie Fettsäure (Ölsäure) enthält, mit 0,5 bis 1 Proz. $HgCl^2$ bereitet.

Die quantitative Bestimmung der den medizinischen Seifen zugesetzten Arzneistoffe ist je nach der Natur derselben in verschiedener Weise zur Ausführung zu bringen. Handelt es sich um Stoffe, die unlöslich sind, wie Schwefel, Zinkoxyd, Bimsstein usw., so löst man die zu untersuchende Seife (5 g) in verdünntem Alkohol, filtriert das Ungelöste ab, wäscht es aus und wägt es direkt nach dem Trocknen. Bei wasser- und alkohollöslichen Arzneistoffen wird es sich dagegen empfehlen, die Seife selbst zuvor zu entfernen. Letzteres geschieht am einfachsten, indem man die wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung der zu prüfenden Medizinalseife (5 g) mit Chlorcalciumlösung im geringen Überschuß versetzt. Die Seife selbst wird hierdurch als unlösliche Kalkseife abgeschieden, wogegen die zugesetzten Arzneistoffe in

Lösung bleiben. Füllt man die mit Chlorcalcium versetzte Seifenlösung alsdann zu 250 ccm auf, läßt die Mischung absetzen, so kann alsdann in einem Teile des Filtrates (F) die weitere Bestimmung des zugesetzten Arzneistoffes, entsprechend seiner chemischen Natur, vorgenommen werden. Flüchtige Stoffe, wie Campher, Phenol usw., können aus (F) durch Destillation mit Wasserdämpfen isoliert und alsdann in dem Destillate direkt (z. B. Phenol) oder durch Ausschütteln mit Äther weiter bestimmt werden. Nicht flüchtige Arzneistoffe, wie Resorcin, Pyrogallol, Tannin usw., können aus (F) durch Eindampfen bei mäßiger Wärme und Ausziehen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel (Äther, Essigäther, Benzol, Terpentinöl) isoliert werden. In vielen Fällen wird das Resultat dieser Bestimmungen nur ein annäherndes sein.

Ölsäureseife. Oleïnseife, Elaïnseife, Elaïdinseife. Zur Darstellung der Ölsäureseife, welche im wesentlichen aus ölsaurem Natrium und kleinen Mengen von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium besteht, benutzt man die rohe Ölsäure, die bei der Stearinkerzenfabrikation (s. S. 480) als Nebenprodukt gewonnen wird. Die rohe Ölsäure wird durch Erwärmen mit Natronlauge, seltener mit Natriumcarbonat, in Seife verwandelt und letztere alsdann durch starke Lauge oder durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

Häufig gibt man der rohen Ölsäure vor der Verseifung einen Zusatz von Harz oder von Palmöl, um der Seife hierdurch eine angenehm gelbe Farbe zu verleihen. Bisweilen wird auch die Ölsäure vor der Verseifung erst in die damit isomere, feste Elaïdinsäure (s. dort) verwandelt.

Die Ölsäureseife enthält gewöhnlich etwa 20 Proz. Wasser und etwa 70 Proz. Fettsäuren.

Harztalgseife, Harzpalmölseife, Harzseife. Das Fichtenharz und das Colophonium verbinden sich vermöge ihres Gehaltes an Harzsäuren in der Siedehitze leichter als die Fette mit Kalium- und Natriumhydroxyd zu seifenartigen Verbindungen — Harzseifen —. Letztere lösen sich in Wasser zu schäumenden Flüssigkeiten, aus denen die Seife durch Natriumcarbonat oder durch Kochsalz als weiche, schleimige, braune Masse wieder abgeschieden werden kann.

Wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit und ihrer hygroskopischen Eigenschaften ist die Harzseife nicht direkt als Seife verwendbar. Mischt man dagegen die Harzseife in einem gewissen Verhältnisse mit Talgseife oder Palmölseife, so resultiert ein vollkommen hartes, gelbes, zum Waschen sehr geeignetes Produkt, die sogenannte Harztalgseife, bezüglich Harzpalmölseife oder Harzkernseife.

Zur Darstellung der Harztalgseife oder Harzpalmölseife verseift man Talg oder Palmöl oder ein Gemisch aus beiden in der gewöhnlichen Weise mit Natronlauge und mischt alsdann der fertigen, heißen Seife eine entsprechende Menge von Harzseife zu, welche gesondert durch Verseifung von Colophonium oder gewöhnlichem Fichtenharz mit Kali- oder Natronlauge bereitet wird.

Die Harztalg- und die Harzpalmölseifen, zu deren Darstellung auch bisweilen das aus den Wollwaschwässern gewonnene Wollfett Verwendung findet, enthalten gewöhnlich 20 bis 25 Proz. Wasser und 65 bis 70 Proz. Fettsäuren + Harz (vgl. S. 492).

Die hell gefärbten Harzseifen werden bisweilen Wachskernseifen genannt. In letzteren Seifen ist ebensowenig Wachs enthalten, wie in den sogenannten Wachsseifen, welche durch Verseifung eines Gemisches von Talg, Palmkernöl und Kokosöl bereitet werden.

Schmierseife.

Sapo viridis, Sapo niger, Sapo kalinus, grüne Seife, schwarze Seife, Kaliseife.

Wie bereits oben erörtert ist, zeichnen sich die Kaliseifen im Gegensatze zu den stets konsistenten Natronseifen durch eine schmierige, weiche, hygroskopische Beschaffenheit aus, welche auch bei vollständiger Austrocknung nicht ganz verloren geht. Man bezeichnet daher die Kaliseifen, welche gewöhnlich nur aus sehr unreinen, flüssigen Fetten dargestellt zu werden pflegen, mit dem gemeinsamen Namen „Schmierseifen".

Zur Darstellung der Schmierseife kocht man die betreffenden flüssigen Fette mit einer entsprechenden Menge Kalilauge, bis ein klarer Seifenleim von der gewünschten Konsistenz resultiert. Zur Vermeidung des Eindampfens des erzielten Seifenleims wird die Schmierseife meist unter Anwendung konzentrierter Kalilauge von 21 bis 25 Proz. KOH bereitet.

Die Schmierseife enthält außer den Kaliumsalzen der Fettsäuren, welche in den verseiften Fetten enthalten sind, überschüssiges kaustisches und kohlensaures Kalium, ferner das bei der Verseifung abgespaltene Glycerin und Wasser. Ein Aussalzen der Schmierseife ist nicht ausführbar, da hierbei die weiche Kaliseife sich in harte Natronseife verwandeln würde.

Nicht selten wird bei der Bereitung der Schmierseife ein Teil des zur Verseifung angewendeten Ätzkalis durch Ätznatron ersetzt. Zuweilen gibt man auch der Schmierseife ein sogenanntes Korn — Talgkornschmierseife —, indem man dem zu verseifenden flüssigen Fette einen kleinen Talgzusatz macht. Die Seife behält trotzdem ihre weiche Beschaffenheit, enthält aber kleinkörnige, kristallinische Ausscheidungen, vermutlich der Kalium-, bzw. Natriumsalze der Stearinsäure und Palmitinsäure. Diese kristallinischen Ausscheidungen der Schmierseife werden bisweilen auch künstlich dadurch erzeugt, daß man derselben etwas Kalkseife, auch granulierte Schlemmkreide usw. zusetzt.

Zur Darstellung der Schmierseife diente früher hauptsächlich das Hanföl; die hieraus gewonnene Seife, welche sich infolge eines Gehaltes an Chlorophyll durch eine schön grüne Farbe auszeichnete, wurde als grüne Seife oder *Sapo viridis* in den Handel gebracht. Gegenwärtig dienen besonders Baumwollensamenöl, Leinöl, Rüböl, Fischtran und andere billige fette Öle oder deren Rückstände zur Bereitung der Schmierseife. Die hieraus gewonnene Schmierseife besitzt mehr oder minder gelbbraune, zuweilen auch braunschwarze Farbe und einen eigenartigen, häufig unangenehmen Geruch. Zuweilen wird der Schmierseife durch Zusatz von gerbsaurem Eisen, von Eisenvitriol und Campechenholzextrakt, von Indigcarmin usw. eine künstliche schwarze oder grüne Farbe erteilt.

Prüfung. Die zu arzneilichen Zwecken verwendete Schmierseife besitze keinen unangenehmen Geruch, löse sich in 5 Tln. warmen Wassers ziemlich klar auf und hinterlasse beim Lösen in 5 Tln. warmen Alkohols einen 2 bis 3 Proz. nicht übersteigenden Rückstand. Man prüfe letzteren auf Stärke.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Schmierseife betrage höchstens 45 Proz. Zur Bestimmung des Wassergehaltes trockne man 5 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife, welche mit 5 g trockenen Sandes oder Bimssteinpulvers in einem Tiegel oder Schälchen mit einem dünnen, mitgewogenen Glasstäbchen gemischt ist, unter zeitweiligem vorsichtigen Umrühren zunächst bei 60 bis 70°, dann noch 1 bis 2 Stunden bei 100° bis zum annähernd konstanten Gewichte und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator. Es verflüchtigt sich hierbei stets eine geringe Menge Glycerin.

Die Menge der Fettsäuren beträgt in guter Schmierseife 45 und mehr Prozent. Über die Bestimmung derselben siehe S. 492 u. f., ebenso über die Ermittelung von Harz, Wasserglas und unverseiftem Fett. *Pharm. germ. Ed. IV.* verlangt einen Minimalgehalt von 40 Proz. Fettsäuren.

Zur Bestimmung des vorhandenen kaustischen und kohlensauren Alkalis löse man 10 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Schmierseife unter gelindem Erwärmen in 50 ccm säurefreiem Alkohol, lasse die Lösung absetzen, filtriere von dem ausgeschiedenen Alkalicarbonat usw. ab, wasche letzteres mit etwas Alkohol nach, füge zu dem alkoholischen Filtrat etwas Wasser (20 ccm) und 1 ccm Phenolphtaleïnlösung zu und titriere dasselbe bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure. Aus der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist die Menge des vorhandenen freien Ätzkalis: KOH, zu berechnen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,00561 g KOH).

Soll auch das an Fettsäuren gebundene Alkali in der Schmierseife bestimmt werden, so verdünne man obige neutralisierte Lösung weiter mit Wasser, füge etwas Dimethylamidoazobenzollösung (s. I. anorg. Teil, S. 640) zu, titriere mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zur bleibenden Rotfärbung und berechne hieraus das Alkali (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,00471 g K^2O).

Zur Bestimmung des vorhandenen Alkalicarbonats löse man den beim Auflösen der Seife in Alkohol verbleibenden Rückstand in heißem Wasser, filtriere und bestimme in der Lösung das Alkalicarbonat durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,00691 g K^2CO^3).

Die Bestimmung des freien, kohlensauren und gebundenen Alkalis in den gewöhnlichen Seifen (Natronseifen) ist in ähnlicher Weise wie in der Schmierseife auszuführen, die zur Titration verbrauchte $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist jedoch hier auf NaOH bzw. Na^2CO^3 und Na^2O zu berechnen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,004 g NaOH = 0,0053 g Na^2CO^3 und 0,0031 g Na^2O).

Natrongehalt. Ein größerer Gehalt an Natronseife macht sich in der Schmierseife schon durch eine festere Konsistenz bemerkbar. Zum qualitativen Nachweise des Natrongehaltes versetze man eine Lösung von 5 g Schmierseife in 25 ccm Wasser mit 2 bis 3 g Weinsäure, erhitze die Mischung so lange, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, filtriere die wässerige Flüssigkeit durch ein feuchtes Filter ab, dampfe sie ein bis auf etwa 8 bis 10 g und versetze dieselbe mit einem gleichen Volum absoluten Alkohols. Nach zwölfstündigem Stehen filtriere man die alkoholische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab, verdampfe dieselbe zur Trockne und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei reiner Kaliseife verbleibt hierbei nur ein kaum bemerkbarer, aus Natriumcarbonat bestehender Rückstand. Behufs quantitativer Bestimmung des Natriumgehaltes scheide man die Fettsäuren mit Salzsäure ab und bestimme in dem Filtrat Kalium und Natrium (s. I. anorgan. Teil, S. 532).

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt als Schmierseife (*Sapo kalinus venalis*) eine gelbbraune oder grünlich gefärbte, durchsichtige, schlüpfrige Masse anwenden. 5 g dieser Seife, in 10 ccm heißen Wassers gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Alkohol von 90 Proz. vermischt, soll ein klares Liquidum liefern, welches auch nach Zusatz von zwei Tropfen Salzsäure von 25 Proz. keinen flockigen Niederschlag (Kieselsäure von einem Gehalt an Wasserglas herrührend) abscheiden soll.

Offizinelle Schmierseife.

Sapo mollis, Sapo kalinus officinalis.

Da die käufliche Schmierseife meist einen widerlichen Geruch besitzt, so ist sie nur wenig zum arzneilichen Gebrauche geeignet. Es empfiehlt sich daher, zu diesem Zwecke die Schmierseife im pharmazeutischen Laboratorium selbst zu bereiten.

Zur Darstellung reiner Schmierseife fügt man zu 135 Tln. in einer tiefen Porzellanschale im Dampfbade erwärmter, möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proz. KOH allmählich 100 Tle. Leinöl zu, erwärmt unter Umrühren eine halbe Stunde, setzt dann 10 Tle. Alkohol von 90 Proz. zu und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse gleichförmig geworden ist.

Bräunlichgelbe, weiche schlüpfrige Masse, welche in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist. Dieselbe sei in Wasser und in Weingeist klar löslich. Werden ferner 10 g dieser Seife in 30 ccm Weingeist gelöst und diese Lösung mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure versetzt, so darf dieselbe sich nicht trüben (Kieselsäure, von einem Gehalt an Wasserglas herrührend) und gegen Phenolphtaleïn nicht mehr alkalisch reagieren (ungehöriger Gehalt an Ätzkali oder Kaliumcarbonat).

Der **Seifenspiritus,** *Spiritus saponatus Pharm. germ. Ed. IV.*, besteht aus einer Lösung von Kaliseife in verdünntem Alkohol. 60 Tle. Olivenöl werden in einem tarierten Kolben mit 70 Tln. möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proz. KOH und 75 Tln. Alkohol von 90 Proz. durch gelindes Erwärmen im Wasserbade oder durch häufiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verseift und hierauf der Mischung noch 225 Tle. Alkohol sowie 170 Tle. Wasser zugefügt. Gelbe, alkalisch reagierende Flüssigkeit von 0,925 bis 0,935 spez. Gew.

Sapal ist ein fest gewordener Seifenspiritus, Sapol ein ähnliches Präparat, Saponal ein Gemisch aus 1 Tl. Seife und 3 Tln. Kristallsoda, Savanol eine salbenartige, durch Eindampfen von Seifenspiritus gewonnene Masse.

Als **Mollin,** *Sapo unguinosus*, findet eine überfettete Schmierseife, d. h. eine Seife, bei deren Darstellung ein Teil des angewendeten Fettes durch Mangel an Ätzkali nicht verseift worden ist, arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieser Seifenart vermischt man nach E. Dieterich 4000 Tle. frisch bereiteter Kalilauge von 20 Proz. mit 4000 Tln. Schweinefett, fügt nach halbstündigem Rühren 400 Tle. Spiritus von 90 Proz. und nach zwölfstündiger Digestion bei 50 bis 60° schließlich 1500 Tle. Glycerin zu. Die auf diese Weise erhaltene weiße, salbenartige Masse ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Bisweilen werden „überfettete Seifen" auch durch Mischen von offizineller Schmierseife mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Wollfett (Lanolin) hergestellt.

Thiosapolpräparate werden Seifen genannt, welche chemisch gebundenen Schwefel enthalten. Zu deren Darstellung werden Fette, Öle, Fett- oder Harzsäure mit Schwefel so lange auf 120 bis 160° erhitzt, bis letzterer ganz gelöst ist, diese schwefelhaltigen Produkte dann mit gewöhnlichen Fetten gemischt und dieses Gemisch schließlich bei Vermeidung höherer Temperatur mit Alkali verseift.

Zur Herstellung von Thiosapolkokosseife mit etwa 5 Proz. Schwefelgehalt wird 1 kg Leinöl mit 166 g Schwefel zunächst auf obige Weise erhitzt; 1 kg dieses geschwefelten Leinöles ist alsdann mit 1 kg Kokosöl zusammenzuschmelzen, der auf 25° abgekühlten Masse hierauf 1 kg Natronlauge von 35 Proz. zuzumischen und die Mischung bis zur eingetretenen vollständigen

Verseifung stehen zu lassen. Thiosapolnatrium mit 10 Proz. Schwefelgehalt wird erhalten durch Erhitzen von 1 kg Ölsäure mit 120 g Schwefel, Verrühren der erkalteten Masse mit 600 g Natronlauge von 25 Proz. unter Abkühlung und Abpressen des schließlich teigig gewordenen Produktes.

Wasserglasseife. Als Wasserglasseife bezeichnet man eine aus Kokosnußöl oder aus einem Gemische von letzterem mit Palmöl, meist auf kaltem Wege (s. oben) bereitete Seife, welche mit 25 bis 40 Proz. einer konzentrierten Lösung von kieselsäurereichem Wasserglas vom spez. Gew. 1,31 bis 1,32 versetzt ist. Derartige Seifen enthalten 9 bis 10 Proz. Kieselsäure, 30 bis 40 Proz. Wasser und 44 bis 48 Proz. Fettsäuren.

Die sogenannte Wasserglaskomposition, welche eine weiche, gallertartige, weiße Masse bildet, besteht aus einem glycerinhaltigen Gemisch von wenig Ölseife mit viel konzentrierter Wasserglaslösung. Dieselbe wird bereitet durch Zusatz von 3 Proz. Glycerin und 12 Proz. Kokosöl zu konzentrierter, etwas erwärmter Natronwasserglaslösung. Das Kokosöl wird hierdurch zunächst in eine Emulsion verwandelt und dann allmählich verseift.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum.* Mit dem Namen Opodeldok bezeichnet man eine gelatinierte Lösung von 40 Tln. medizinischer Seife und 10 Tln. Campher in 420 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz., in welcher vor dem Erkalten 2 Tle. Thymianöl, 3 Tle. Rosmarinöl und 25 Tle. Salmiakgeist aufgelöst worden sind.

Die reine, im wesentlichen aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium bestehende Talgseife eignet sich zur Herstellung des Opodeldoks nicht, weil bei der Aufbewahrung sich ein Teil des Natriumstearats in Gestalt von harten Körnchen ausscheidet (s. S. 486). Letztere Ausscheidung findet in noch höherem Maße statt, wenn man zur Darstellung des Opodeldoks eine heiße alkoholische Stearinsäurelösung mit Soda neutralisiert.

Liniment. *Linimentum ammoniatum, Linimentum volatile*, flüchtiges Liniment. Mit dem Namen Liniment bezeichnet man ein dickflüssiges, weißes, emulsionsartiges Gemisch aus 3 Tln. Provenceröl, 1 Tl. Mohnöl und und 1 Tl. Salmiakgeist. Im frisch bereiteten Zustande enthält das Liniment das Öl nur in emulsionsartiger Verteilung, nicht in Gestalt von Ammoniakseife. Letztere entsteht aus einem Teile des fetten Öles erst bei längerer Aufbewahrung und wird infolgedessen das Liniment dickflüssiger.

Die Ammoniumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, die sogenannten Ammoniakseifen, zeichnen sich durch eine nur geringe Beständigkeit aus, indem sie schon bei der Aufbewahrung an der Luft, unter Abgabe von Ammoniak, eine Zersetzung erleiden.

Auch verdünnte Kalilauge und Natronlauge, ferner auch Kalkwasser besitzen die Eigenschaft, fettes Öl, wie z. B. Olivenöl, Mohnöl, Leinöl usw., in Linimente zu verwandeln. Diese emulsionsartigen Gemische erleiden jedoch, ebenso wie zuweilen auch das Ammoniakliniment, bei der Aufbewahrung allmählich wieder eine Trennung, indem sich das Öl an der Oberfläche des Gemisches langsam als trübe Schicht wieder ausscheidet.

Unlösliche Seifen. Wie bereits erwähnt, sind nur die Alkalisalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure in Wasser löslich, wogegen die übrigen Metallsalze dieser Säuren darin unlöslich sind. Letztere bezeichnet man daher im Gegensatze zu den ersteren als unlösliche Seifen. Die unlöslichen Seifen werden erhalten teils durch Fällung einer wässerigen oder verdünnt-alkoholischen Kali- oder Natronseifenlösung (1 : 10) mit den wässerigen Lösungen eines Salzes der betreffenden Metalle (1 : 10) — so z. B. die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Eisen-, Mangan-, Aluminium-, Kupfer-, Quecksilber-, Silberseife —, teils durch direkte

Einwirkung der betreffenden Metalloxyde auf die Fette bei Gegenwart von Wasser oder besser auf rohe Ölsäure (s. dort) — so z. B. die Zink-, Quecksilber- und Bleiseife —. Die durch Fällung bereiteten unlöslichen Seifen bilden amorphe, zerreibliche, in Wasser und in Alkohol unlösliche Massen, während die nach der letzteren Art dargestellten meist mehr klebrige, pflasterartige Beschaffenheit besitzen und daher gewöhnlich als Pflaster bezeichnet werden.

Die unlöslichen Seifen finden zum Teil technische Verwendung.

Pflaster.

Mit dem Namen Pflaster im engeren Sinne bezeichnet man besonders die Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Dieselben bilden amorphe, undurchsichtige, plastische Massen, welche in der Kälte spröde sind, bei gewöhnlicher Temperatur sich jedoch in der Hand kneten lassen. Erhitzt, schmelzen die Pflaster ohne Zersetzung zwischen 80 und 120° zu vollkommen klaren Flüssigkeiten, welche beim Erkalten wieder in eine amorphe Masse übergehen.

Die Konsistenz des Bleipflasters ist eine verschiedene, je nachdem in demselben die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure, oder aber die der Ölsäure überwiegen. Da die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure für den arzneilichen Gebrauch als Pflaster eine etwas zu große Härte und Sprödigkeit besitzen, so pflegt nur ein Gemisch dieser Verbindungen mit ölsaurem Blei, welches eine geringere Härte, aber größere Geschmeidigkeit und Klebkraft besitzt, zur praktischen Anwendung zu kommen.

Die Darstellung des Bleipflasters geschieht durch Erhitzen eines Gemisches der bestreffenden Fette mit fein verteiltem, mit Wasser angeriebenem Bleioxyd. Die Beendigung der Pflasterbildung macht sich einesteils durch die weiße Farbe der Masse bemerkbar, anderenteils aber auch dadurch, daß eine herausgenommene Probe beim Kneten im Wasser eine normale pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Die Pflasterbildung vollzieht sich bereits bei der Wärme des Wasserbades, schneller geht dieselbe vonstatten, wenn das Fett mit Bleioxyd, unter fortwährendem Rühren bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge, auf freiem Feuer erhitzt wird. Die Bildung des Bleipflasters ist auf nachstehende Gleichungen zurückzuführen:

$$\underset{\text{Tristearin}}{2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{18}H^{35}O)^3]} + \underset{(668{,}7)}{3\,PbO} + \underset{(54)}{3\,H^2O} = \underset{\text{Glycerin}}{2\,C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Stearins. Blei}}{3\,[(C^{18}H^{35}O^2)^2Pb]}$$
(1780) (2318,7)

$$\underset{\text{Tripalmitin}}{2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{16}H^{31}O)^3]} + \underset{(668{,}7)}{3\,PbO} + \underset{(54)}{3\,H^2O} = \underset{\text{Glycerin}}{2\,C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Palmitins. Blei}}{3\,[(C^{16}H^{31}O^2)^2Pb]}$$
(1612) (2150,7)

$$\underset{\text{Triolein}}{2\,[C^3H^5(O\,.\,C^{18}H^{33}O)^3]} + \underset{(668{,}7)}{3\,PbO} + \underset{(54)}{3\,H^2O} = \underset{\text{Glycerin}}{2\,C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Ölsaures Blei}}{3\,[(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb]}$$
(1768) (2306,7)

Zur Darstellung von Bleipflaster findet gewöhnlich ein Gemisch gleicher Teile Schweinefett und Olivenöl Verwendung. Das Schweinefett

besteht nahezu aus 40 Tln. Tristearin (890) und Tripalmitin (806), sowie 60 Tln. Trioleïn (884), sein Molekulargewicht beträgt annähernd 870; die geringeren Qualitäten des Olivenöls enthalten durchschnittlich 2 Tle. Trioleïn (2×884) und 1 Tl. festen, im wesentlichen aus Tripalmitin bestehenden Fettes (806). Da nun nach obigen Gleichungen 2 Mol. Fett zur Pflasterbildung je 3 Mol. Bleioxyd und Wasser erfordern, so werden 100 Tle. eines Gemisches gleicher Teile Schweinefett und Olivenöl hierzu annähernd 39 Tle. Bleioxyd und 3,2 Tle. Wasser bedürfen.

$$(870 + 858) : 668{,}7 = 100 : x; \quad x = 38{,}70$$
$$(870 + 858) : 54 = 100 : x; \quad x = 3{,}14.$$

Da das Mengenverhältnis der Einzelbestandteile in den natürlichen Fetten kein konstantes ist, so lassen die Pharmacopoeen zur Darstellung von Bleipflaster nicht die zur Bildung von neutralem fettsauren Blei erforderliche Menge Bleioxyd anwenden, sondern einen Überschuß an letzterem — die *Pharm. germ. Ed. IV.* schreibt z. B. gleiche Teile Schweinefett, Olivenöl und Bleioxyd vor —. Infolge dieses Überschusses an angewendetem Bleioxyd enthält das Bleipflaster nicht die obigen neutralen Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, sondern basische Bleisalze derselben, d. h. obige Neutralsalze verbunden mit Bleioxyd bzw. Bleihydroxyd.

Bleipflaster.

Emplastrum lithargyri simplex, Emplastrum plumbi simplex, Emplastrum diachylon simplex.

Geschichtliches. Die Herstellung von Pflastern durch Kochen von Fetten mit Bleioxyd war schon im Altertum bekannt, jedoch geschah dieselbe meist nach umständlichen und langwierigen Verfahren, häufig unter Zusatz von Stoffen, welche mit der Bildung des Pflasters durchaus nichts zu tun hatten. In rationeller Weise findet die Darstellung des Pflasters erst statt, seitdem durch die Untersuchungen Chevreuls (1823) die Natur der Fette und der bei der Pflasterbildung vorgehende Prozeß bekannt geworden ist.

Darstellung. In einem geräumigen, das Sechs- bis Achtfache des angewendeten Fettgemisches fassenden kupfernen Kessel erhitze man je 100 Tle. Schweinefetts und gewöhnlichen Olivenöls auf freiem Feuer auf etwa 90 bis 100° und trage allmählich, unter fortwährendem Umrühren, 100 Tle. frisch gesiebter, von Kohlensäure, Mennige und metallischem Blei möglichst freier Bleiglätte, welche mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angerieben ist, ein. Ist alle Bleiglätte eingetragen, so koche man die Masse unter stetem Umrühren und unter Vermeidung des Anbrennens (durch zeitweiligen Zusatz kleiner Mengen heißen Wassers) und Übersteigens so lange, bis dieselbe weiß geworden ist und eine herausgenommene Probe beim Kneten in kaltem Wasser nicht mehr schmierige, sondern pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so füge man zu der noch heißen Pflastermasse eine größere Menge heißen Wassers, rühre die Masse tüchtig durch, knete alsdann, zur vollständigen Entfernung des Glycerins, das halb erkaltete Pflaster noch mit Wasser aus und forme es schließlich durch Ausrollen in Stangen.

Das fertige Bleipflaster bildet eine weiße, oder gelblichweiße, zähe Masse, welche beim Aufbewahren an Härte zunimmt. In Wasser und in

Alkohol ist das Bleipflaster nicht löslich; von Äther wird es nur teilweise gelöst, indem letzterer nur das ölsaure Blei aufnimmt. In erwärmtem Terpentinöl und in anderen ätherischen Ölen löst sich das Bleipflaster, namentlich beim Erwärmen, leicht zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf.

In der Kälte ist das Bleipflaster spröde und zerreiblich, durch die Wärme der Hand nimmt es jedoch bereits eine zähe und knetbare Beschaffenheit an. Schon unter 100° verflüssigt es sich zu einem trüben Liquidum, welches erst beim Erwärmen über 100° sich allmählich klärt.

Prüfung. Das Bleipflaster sei im frisch bereiteten Zustande von weißer, nach längerer Aufbewahrung von gelblichweißer Farbe. Dasselbe besitze eine zähe, durchaus nicht schmierige oder fettige Beschaffenheit, ebenso nur einen schwachen, eigenartigen, keineswegs aber ranzigen Geruch.

Das Bleipflaster enthalte ferner weder unverbundenes Bleioxyd, noch Bleicarbonat, noch metallisches Blei. Diese Verunreinigungen setzen sich allmählich ab, wenn man eine Probe des zu prüfenden Bleipflasters längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, oder dasselbe in erwärmtem Terpentinöl löst.

Bleiweißpflaster.

Emplastrum cerussae, *Emplastrum album coctum*, Froschlaichpflaster.

Darstellung. 100 Tle. Olivenöl werden in einem geräumigen kupfernen Kessel zunächst mit 40 Tln. guter Bleiglätte und etwas Wasser (vgl. Bleipflaster), unter stetem Umrühren, auf freiem Feuer so lange gekocht, bis die Masse nahezu weiß geworden ist, alsdann fügt man noch 72 Tle. fein gepulverten, frisch gesiebten Bleiweißes zu und setzt das Kochen, bei Gegenwart einer genügenden, das Anbrennen verhütenden Wassermenge, noch bis zur Pflasterkonsistenz fort.

Wie oben erörtert, erfordern 2×858 Tle. Olivenöl 668,7 Tle. Bleiglätte zur Pflasterbildung, oder 100 Tle. Olivenöl 38,7 Tle. Bleiglätte, es werden somit bei normaler Beschaffenheit des angewendeten Olivenöles die vorgeschriebenen 40 Tle. Bleioxyd schon ausreichen, um neutrales, fettsaures Blei zu bilden. Letzteres wird durch das Bleihydroxyd, welches in dem Bleiweiß enthalten ist, in basisch-fettsaures Blei übergeführt, dem sich das Bleicarbonat des Bleiweißes nur mechanisch beimengt.

Das Bleiweißpflaster kann auch durch direktes Kochen von Olivenöl mit einer entspechenden Menge Bleiweiß bereitet werden, indessen ist hierzu viel längere Zeit erforderlich, als es nach obiger Vorschrift der Fall ist. Neutrales Bleicarbonat wirkt nur sehr schwach zersetzend auf die Fette ein.

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt zur Darstellung des Bleiweißpflasters 60 Tle. Bleipflaster mit 35 Tln. feingepulverten Bleiweißes, die mit 10 Tln. Provenceröl sorgfältig angerieben sind, versetzen und das Gemisch unter zeitweiligem Wasserzusatz zur Pflasterkonsistenz kochen.

Das Bleiweißpflaster bildet weiße, schwere, harte Massen, welche erst bei mäßiger Wärme zähe und klebrige Beschaffenheit annehmen.

Braunes Pflaster.

Emplastrum fuscum, *Emplastrum matris fuscum*, Mutterpflaster.

Unter vorstehenden Namen findet ein Pflaster arzneiliche Anwendung, welches aus einem Gemische von Bleipflaster, dessen braun oder braunschwarz gefärbten Oxydationsprodukten und vielleicht etwas Bleisuboxyd: Pb^2O, besteht.

Darstellung. 30 Tle. fein gepulverter Mennige werden mit 60 Tln. gewöhnlichen Olivenöls so lange unter Umrühren in einem kupfernen Kessel

gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Alsdann füge man noch 15 Tle. gelbes Wachs und 1 Tl. Campher, der mit 1 Tl. Olivenöl angerieben ist, zu und gieße das Pflaster schließlich in Papierkapseln, die mit verdünntem Glycerin ausgestrichen sind.

Da die Bereitung des braunen Pflasters ohne Zusatz von Wasser geschieht, so muß das zur Pflasterbildung erforderliche Wasser erst auf Kosten des angewendeten Olivenöls und des von der Mennige abgegebenen Sauerstoffs gebildet werden. Ein weiterer Teil des zur Pflasterbildung nötigen Wassers entsteht auch durch Zersetzung des aus dem Olivenöl abgeschiedenen Glycerins:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^8O^3} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Acroleïn}}{C^3H^4O}.$$

In letzterem Zersetzungsprozeß findet die bei der Bereitung des braunen Pflasters stattfindende Entwickelung stechend riechender, die Schleimhäute reizender Dämpfe von Acroleïn eine Erklärung.

Die Pflasterbildung findet bei der Bereitung des braunen Pflasters erst bei einer ungleich höheren Temperatur statt, als dies bei der Darstellung des gewöhnlichen Bleipflasters der Fall ist. Eine Folge davon ist, daß das gebildete Bleipflaster durch Einwirkung des von der Mennige abgegebenen und auch aus der Atmosphäre aufgenommenen Sauerstoffs zum Teil in dunkel gefärbte, die Farbe des fertigen Pflasters verursachende Produkte übergeführt wird. Ob bei letzterem Prozeß ein Teil des aus der Mennige zunächst gebildeten Bleioxyds:

$$Pb^3O^4 = 3\,PbO + O$$

in schwarzes Bleisuboxyd: Pb^2O, oder eine andere, dunkel gefärbte niedere Oxydationsstufe des Bleies übergeführt wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft und am Licht verliert das braune Pflaster seine dunkle Farbe und nimmt allmählich eine gelbbraune Färbung an. Durch erneutes Kochen läßt sich jedoch die normale Farbe leicht regenerieren.

Die übrigen zahlreichen Pflaster, welche nach den verschiedenen Pharmacopoeen offizinell sind, enthalten meist gewöhnliches Bleipflaster als Grundsubstanz. Die in diesen sogenannten zusammengesetzten Pflastern neben Bleipflaster enthaltenen Substanzen werden mit demselben entweder durch einfaches Zusammenschmelzen vereinigt (z. B. Fett, Wachs, Colophonium), oder werden dem halb erkalteten Bleipflaster in feiner Verteilung mechanisch beigemengt (z. B. Gummiharze, Pflanzenpulver, Canthariden, Quecksilber usw.). Über einige andere aus roher Ölsäure bereitete pflasterartige Verbindungen siehe unter Ölsäure.

2. Zweibasische Säuren: $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}(CO.OH)^2$.

(Oxalsäurereihe.)

Die zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ leiten sich, mit Ausnahme der Oxalsäure, von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe (s. S. 97) ab durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch je eine Carboxylgruppe: CO.OH. Während die einbasischen organischen Säuren (Monocarbonsäuren), wie S. 376 erörtert, nur eine Carboxylgruppe enthalten, ist somit in den zweibasischen organischen Säuren (Dicarbonsäuren) die Carboxylgruppe

zweimal vorhanden. Nach ihrem Anfangsgliede, der Oxalsäure, welche die beiden Carboxylgruppen direkt miteinander verbunden enthält, pflegt diese Reihe der zweibasischen Säuren gewöhnlich als die Oxalsäurereihe bezeichnet zu werden.

Vorkommen und Bildung der Säuren der Oxalsäurereihe.

Die Säuren der Oxalsäurereihe finden sich zum Teil im freien und auch im gebundenen Zustande in der Natur fertig gebildet vor, und zwar nicht allein im Pflanzenreiche, sondern auch im Tierreiche. Auf künstlichem Wege entstehen dieselben bei der Salpetersäureoxydation der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, der kohlenstoffreicheren Glieder der Ölsäurereihe, der Fette und anderer Verbindungen von hohem Kohlenstoffgehalt. Die meisten dieser Oxydationsprozesse verlaufen jedoch nicht in glatter und einfacher Weise, sondern es werden hierbei, neben anderen Produkten, meist mehrere Glieder der Oxalsäurereihe gleichzeitig gebildet.

Die Glieder der Oxalsäurereihe entstehen ferner:

1. Bei der Oxydation der zweifach primären Glycole (Wurtz, Debus) (s. S. 292).

2. Bei der Oxydation der primären Glieder der Milchsäurereihe (siehe daselbst), z. B.:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 2O = H^2O + \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}.$$

3. Durch Erhitzen der Dicyansubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe mit Kalilauge (Simpson, Erlenmeyer), z. B.

$$\underset{\text{Dicyanäthan}}{C^2H^4(CN)^2} + 2KOH + 2H^2O = \underset{\text{Bernsteins. Kalium}}{C^2H^4(CO.OK)^2} + 2NH^3.$$

Diese Dicyansubstitutionsprodukte der Ethane, welche man auch auffassen kann als die Dicyanadditionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe (Alkylendicyanüre) oder als die Nitrile (s. dort) der Säuren der Oxalsäurereihe, werden gebildet durch Einwirkung von Cyankalium auf die Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane, z. B.:

$$\underset{\substack{\text{Dibromäthan}\\(\text{Äthylendibromid})}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Cyankalium}}{2KCN} = \underset{\substack{\text{Dicyanäthan}\\(\text{Äthylendicyanid})}}{C^2H^4(CN)^2} + 2KBr.$$

Es lassen sich jedoch nur diejenigen Dihalogenverbindungen in Dicyanide überführen, welche die Halogenatome an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Äthylidenchlorid: $CH^3.CHCl^2$, läßt sich daher nicht in Äthylidencyanid verwandeln.

4. Durch Überführung der Monohalogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren mittels Cyankalium in Monocyansubstitutionsprodukte und Erhitzen der letzteren mit Kalilauge oder mit Salzsäure (Kolbe, H. Müller), z. B.:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} = \underset{\text{Cyanessigsäure}}{\begin{matrix}CH^2.CN\\|\\CO.OH\end{matrix}} + KCl.$$

$$\begin{matrix} CH^2.CN \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + KOH + H^2O = \begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + NH^3.$$

Cyanessigsäure — Malonsaures Kalium

Durch letztere, praktisch vielfach verwendete Reaktionen können die einbasischen Fettsäuren leicht in Glieder der Oxalsäurereihe übergeführt werden. Umgekehrt lassen sich einige Säuren der Oxalsäurereihe in die der Fettsäurereihe verwandeln, wenn man erstere mit Kaliumhydroxyd, welches etwas Wasser enthält, schmilzt oder sie im freien Zustande über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt (s. unten), z. B.:

$$C^3H^4O^4 + 3\,KOH = C^2H^3KO^2 + K^2CO^3 + 2\,H^2O.$$

Malonsäure — Kaliumacetat

5. Bei dem Erhitzen der Monobrom- oder Jodsubstitutionsprodukte der Fettsäuren mit fein verteiltem, sogenanntem molekularen, metallischen Silber (J. Wislicenus), z. B.:

$$2\,C^3H^5JO^2 + 2\,Ag = 2\,AgJ + C^6H^{10}O^4.$$

Monojodpropionsäure — Adipinsäure

6. Man führt die Malonsäure: $CH^2(CO.OH)^2$, bzw. deren Äther durch Einwirkung von Natrium in Mononatrium- bzw. in Dinatriumverbindungen über und läßt auf letztere Jodalkyle einwirken (Conrad):

$$CH^2{<}\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad CHNa{<}\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad CNa^2{<}\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$CH(CH^3){<}\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad C(CH^3)^2{<}\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}.$$

Zur Ausführung dieser praktisch viel benutzten Synthese — Malonsäuresynthese — versetzt man den Malonsäureäthyläther mit einer zehnprozentigen Auflösung von 1 bzw. 2 Atomen Natrium in absolutem Alkohol, je nachdem man mono- oder dialkylierte Malonsäuren darstellen will, fügt alsdann eine äquivalente Menge von Jodalkyl zu und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, der abgeschiedene alkylierte Malonsäureäther mit Äther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Aus diesen alkylierten Malonsäureäthern lassen sich die freien Säuren durch Verseifung mit Kalilauge, Zerlegen der hierdurch gebildeten Kaliumsalze mit Salzsäure und darauffolgendes Ausschütteln mit Äther darstellen.

Über die Überführung der alkylierten Malonsäuren in einbasische Säuren s. S. 378.

7. Über die Synthese zweibasischer Säuren mittels Acetessigäther s. dort.

Die Glieder der Oxalsäurereihe sind feste, kristallisierbare Verbindungen, welche sich meist nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Sie schmelzen zwar ohne Zersetzung, zerfallen jedoch bei höherer Temperatur in Wasser und Säureanhydrid oder in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Anhydride bilden beim Erhitzen nur diejenigen zweibasischen Säuren, welche die beiden Carboxylgruppen: CO.OH, an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten, wogegen die Säuren, in welchen die beiden Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, neben CO^2 einbasische Säuren liefern, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ | \\ CH^2—CO.OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH^2—CO \\ | \\ CH^2—CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

$$CH^3—CH<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = CO^2 + CH^3—CH^2—CO.OH.$$

Isobernsteinsäure — Propionsäure

Die Anfangsglieder der Oxalsäurereihe lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol mit stark saurer Reaktion auf, wogegen die kohlenstoffreicheren Glieder in kaltem Wasser kaum noch löslich sind, sich aber in Alkohol und in Äther leicht auflösen.

Infolge des Vorhandenseins von je zwei Carboxylgruppen bilden die Glieder der Oxalsäurereihe zwei Arten von Salzen: saure und neutrale, je nachdem in einer oder in beiden Carboxylgruppen das Wasserstoffatom durch ein einwertiges Metall ersetzt wird, z. B.:

$C^2H^4\begin{cases} CO.OK \\ CO.OH \end{cases}$ — $C^2H^4\begin{cases} CO.OK \\ CO.OK \end{cases}$.

Saures bernsteinsaures Kalium — Neutrales bernsteinsaures Kalium

Die bekanntesten Glieder der Oxalsäurereihe sind die folgenden:

Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	oder	$\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$	„	$CH^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Bernsteinsäuren	$C^4H^6O^4$	„	$C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Brenzweinsäuren	$C^5H^8O^4$	„	$C^3H^6\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Adipinsäuren	$C^6H^{10}O^4$	„	$C^4H^8\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Pimelinsäuren	$C^7H^{12}O^4$	„	$C^5H^{10}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Korksäuren	$C^8H^{14}O^4$	„	$C^6H^{12}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Azelaïnsäure	$C^9H^{16}O^4$	„	$C^7H^{14}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Sebacinsäure	$C^{10}H^{18}O^4$	„	$C^8H^{16}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
Brassylsäure	$C^{13}H^{24}O^4$	„	$C^{11}H^{22}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$
—	—		—
—	—		—
Roccellsäure	$C^{17}H^{32}O^4$	„	$C^{15}H^{30}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$

Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ oder $\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O.$

Molekulargewicht: 126 (*126,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 19,04; H: 1,60; O: 50,78; H^2O: 28,58.)

Syn.: *Acidum oxalicum*, *Acidum saccharinum*, Kleesäure, Sauerkleesäure, Zuckersäure, Äthandisäure.

Geschichtliches. Das saure Kaliumsalz der Oxalsäure, das Sauerkleesalz, wurde bereits in der Mitte des 17. Jahrh. von Angelus Sala aus

Rumex acetosa dargestellt, jedoch erst von Marggraf (1740) und später besonders von Savary (1773) näher untersucht. Scheele stellte zuerst (1776) die freie Oxalsäure durch Oxydation von Zucker dar und wies später (1784) die Identität der auf diese Weise dargestellten, als Zuckersäure bezeichneten Verbindung mit der in dem Sauerkleesalz enthaltenen Säure nach. Die technische Darstellung der Oxalsäure durch Einwirkung von Alkali auf Sägemehl lehrten J. Dale 1856, Possoz 1858, Thorn 1878.

Vorkommen. Die Oxalsäure findet sich in Gestalt ihrer Salze in der Natur, besonders im Pflanzenreiche, in außerordentlicher Verbreitung. Im freien Zustande kommt sie nur selten vor: im *Boletus sulfureus* und *B. ignarius* (Tripier), in *Hyphen bombicina Persoon* (Mörner) und in anderen Pilzen, sowie in den Haaren der Kichererbse, *Cicer arietinum* (Dulong). Um so häufiger aber sind die Vorkommnisse der oxalsauren Salze. Das Kaliumsalz der Oxalsäure findet sich namentlich in den Oxalis- und Rumexarten, ferner in *Geranium acetosum*, *Spinacea oleracea*, *Phytolacca decandra*, *Rheum palmatum*, *Atropa Belladonna*, *Mesembryanthemum* usw.; das Natriumsalz in den meisten Spezies der Gattungen *Salsola* und *Salicornia*; das Magnesiumsalz in der Epidermis der Paniceen; das Ammoniumsalz im Guano. Besonders häufig kommt das Calciumsalz der Oxalsäure in den Pflanzen, besonders deren älteren Organen vor, und zwar zum Teil gelöst, zum Teil abgelagert in den Zellen in Form kleiner Kristalle (Quadratoktaeder [s. S. 516] oder Raphidenbüschel feiner, monokliner Nadeln oder stachelkugelartiger Drusen). In zahlreichen Wurzeln, Rinden und Blättern ist daher oxalsaures Calcium aufgefunden worden. Besonders reich daran sind die Rhabarberwurzeln und einzelne Flechtenarten (bis 60 Proz.). Durch Verwesung der letzteren ist jedenfalls das als Whewellit oder Thierschit bezeichnete Mineral entstanden, ebenso scheint auch der in Braunkohlenlagern vorkommende, aus oxalsaurem Eisenoxydul bestehende Oxalit oder Humboldtit vegetabilischen Ursprungs zu sein. In den Moosen scheint Calciumoxalat zu fehlen; auch die Gräser sind arm an Oxalaten.

Auch im tierischen Organismus findet sich die Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes, so z. B. im Harn, in den Harnsedimenten, im Schleim der Gallenblase, in den als Maulbeersteine bezeichneten Harnsteinen, in der Leber, der Milz, den Muskeln, in den Exkrementen und Gallenabgängen der Raupen, im Maikäfer usw.

Bildung. Die Oxalsäure ist ein außerordentlich häufig auftretendes Produkt der Oxydation anderer organischer Verbindungen. Zahlreiche einfachere organische Stoffe, wie z. B. Äthylalkohol, Äthylenglycol, Glycolsäure, Baldriansäure usw., und fast alle kohlenstoffreicheren organischen Substanzen liefern Oxalsäure, wenn sie mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung oxydiert oder mit Kalihydrat geschmolzen werden. Oxalsäure entsteht ferner bei der Einwirkung von *Aspergillus niger* auf Kohlehydrate und auf Eiweißstoffe (Emmerling, Wehner), sowie der Essigbakterien auf Zuckerlösung (Zopf).

Oxalsäure wird auch gebildet bei der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid auf Natrium bei 350 bis 360° (Kolbe, Drechsel):

$$2\,CO^2 + 2\,Na = \begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{matrix};$$

beim raschen Erhitzen von Natriumformiat mit Soda bei Luftabschluß über 400° (Merz, Weith; s. S. 385); bei der Zersetzung des Dicyangases durch Wasser oder durch wässerige starke Säuren (Ballò):

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4\,H^2O + 2\,HCl = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,NH^4Cl,$$

und bei vielen anderen Prozessen.

Darstellung. Zur Darstellung der Oxalsäure diente früher ausschließlich das in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten enthaltene saure oxalsaure Kalium. Der Saft dieser Pflanzen wurde zu diesem Zwecke mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Blei nach dem Auswaschen mit Wasser mittels Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrierte Flüssigkeit dann zur Kristallisation eingedampft.

Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Oxalsäure im kleinen durch Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure, im großen durch Zersetzung von Cellulose mittels eines Gemisches aus Kalium- und Natriumhydroxyd oder durch Erhitzen von Natriumformiat.

a) Aus Zucker. 1 Tl. zerkleinerten Rohrzuckers werde in einer geräumigen Porzellanschale mit 8 Tln. roher, schwefelsäurefreier Salpetersäure anfänglich gelinde, allmählich bis zum Kochen erhitzt. Ist die heftige, von lebhafter Entwickelung roter Dämpfe begleitete Einwirkung vorüber, so dampfe man die Flüssigkeit auf etwa ein Sechstel des ursprünglichen Volums im Wasserbade ein und lasse aldann erkalten. Die ausgeschiedenen Oxalsäurekristalle sammele man hierauf auf einem Trichter, wasche sie nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser nach und kristallisiere sie schließlich aus der doppelten Menge heißen Wassers um (Schlesinger).

b) Aus Cellulose. Die technische Gewinnung der Oxalsäure geschah bis vor kurzem ausschließlich durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz. Zu diesem Zwecke trägt man in eine Lauge vom spez. Gew. 1,35, welche auf 40 Tle. Kaliumhydroxyd 60 Tle. Natriumhydroxyd enthält, 50 Tle. Sägespäne von Tannen- oder Kiefernholz ein und erhitzt die breiartige Masse in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten, unter häufigem Umkrücken, so lange auf 240 bis 250°, bis die Masse vollkommen trocken und porös geworden und eine weißliche oder gelbliche Farbe angenommen hat. Durch Natriumhydroxyd allein, ohne Mitwirkung von Kaliumhydroxyd, werden unter sonst gleichen Bedingungen ungleich geringere Mengen von Oxalsäure erzeugt, als dies bei einem Gemenge der beiden Ätzalkalien der Fall ist.

Die weitere Verarbeitung der auf diese Weise gewonnenen Schmelze pflegt in der Weise zu geschehen, daß man dieselbe in kochendem Wasser löst, die geklärte Lösung auf ein kleines Volum eindampft, das nach dem Erkalten ausgeschiedene, im wesentlichen aus oxalsaurem Natrium bestehende Salz sammelt (das angewendete Kaliumhydroxyd bleibt als Carbonat in den Mutterlaugen) und es nach abermaligem Lösen in kochendem Wasser mittels Kalkmilch in unlösliches oxalsaures Calcium überführt. Letztere Verbindung wird alsdann gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen und mittels Schwefelsäure in Calciumsulfat und in freie Oxalsäure zerlegt. Die weitere Reinigung

der hierbei in Lösung gehenden Oxalsäure geschieht, nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Calciumsulfats, durch Eindampfen und Umkristallisieren der zunächst gebildeten Kristalle.

c) Da die Ameisensäure jetzt zu einem billigen Preise darstellbar ist, verwendet man dieselbe neuerdings auch zur Gewinnung von Oxalsäure. Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemisch aus 100 Tln. Natriumformiat und 1 Tl. Ätznatron, wobei die Entwickelung von Wasserstoff (s. S. 385) schon bei 290° beginnt und bei 360° technisch reines Natriumoxalat von poröser Form und weißer Farbe zurückbleibt (R. Koepp). Die weitere Verarbeitung auf freie Oxalsäure geschieht alsdann in obiger Weise.

d) Chemisch reine Oxalsäure. Um die käufliche Oxalsäure für analytische Zwecke von ihren Verunreinigungen an Kalium-, Natrium-, und Calciumsalz vollständig zu befreien, löse man dieselbe in der zwei- bis dreifachen Menge heißer, verdünnter Salzsäure (von 12 bis 15 Proz. HCl), lasse die Lösung unter häufigem Umrühren erkalten, sammele das abgeschiedene Kristallmehl, wasche es nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten Wasser aus, bis das Abfließende nur noch eine schwache Chlorreaktion liefert, und kristallisiere dann die Säure aus heißem Wasser um. Diese Operationen sind nötigenfalls mit der auf diese Weise gewonnenen Oxalsäure zu wiederholen, falls sich dieselbe noch nicht als vollkommen flüchtig erweist.

Die aus Zucker dargestellte Oxalsäure (s. oben) läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser leicht in chemischer Reinheit erhalten. Auch durch Extrahieren der käuflichen, gepulverten Oxalsäure im Soxhletschen Apparate (s. Milch) mit Äther und Umkristallisieren des nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstandes aus heißem Wasser lassen sich leicht kleine Mengen von chemisch reiner Oxalsäure gewinnen.

Eigenschaften. Die Oxalsäure kristallisiert aus wässeriger Lösung in farblosen, monoklinen Säulen von der Zusammensetzung $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ und vom spez. Gew. 1,641. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Oxalsäurekristalle luftbeständig, bei höherer Temperatur verwittern sie und gehen, unter langsamer Steigerung der Temperatur, bei 100° in ein weißes Pulver von entwässerter Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, über. Die kristallisierte Oxalsäure schmilzt bei etwa 100° in ihrem Kristallwasser, bei höherer Temperatur sublimiert ein Teil im entwässerten Zustande, während die Hauptmenge Zersetzung erleidet. Wird die entwässerte Oxalsäure vorsichtig auf 150 bis 160° erhitzt, so sublimiert sie, unter Entwickelung stechender, zum Husten reizender Dämpfe, in feinen weißen Nadeln. Bei raschem Erhitzen findet vollständige Zersetzung statt, indem neben wenig Ameisensäure Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser gebildet werden:

$$C^2H^2O^4 = H{-}CO.OH + CO^2$$
$$C^2H^2O^4 = CO + H^2O + CO^2.$$

Die gleiche Zersetzung tritt auch ein, wenn eine mit etwas Urannitrat versetzte wässerige Oxalsäurelösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

Die Oxalsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Tln. Wasser und in $2^1/_2$ Tln. Alkohol zu einer stark sauer reagierenden und schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Siedendes Wasser und

siedender Alkohol lösen die Oxalsäure fast in jedem Mengenverhältnisse, dagegen nimmt Äther weniger davon auf (100 ccm 1,8 g).

Trägt man in 12 Tle. konzentrierter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen 1 Tl. gepulverter Oxalsäure ein, so wird sie ohne Zersetzung gelöst; aus dieser Lösung scheiden sich bei längerem Stehen farblose Kristalle von wasserfreier Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, aus. Bei stärkerer Erwärmung mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure vollständig in CO, CO^2 und H^2O. Die gleiche Zersetzung bewirken auch andere wasserentziehende Agenzien, wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid usw. Die wasserfreie Oxalsäure resultiert auch in Kristallen, wenn die bei 100° getrocknete Oxalsäure in $2^1/_2$ Tln. heißen Eisessigs gelöst wird. Dieselbe schmilzt erst bei 186 bis 187°.

Gegen Salpetersäure ist die Oxalsäure ziemlich beständig, indem sie erst bei anhaltendem Kochen damit zersetzt wird. Durch andere oxydierend wirkende Agenzien zerfällt die Oxalsäure leicht in CO^2 und H^2O. In letzterer Weise wirkt z. B. Kaliumpermanganat, besonders in saurer Lösung (s. I. anorgan. Tl., S. 896), Braunstein und Schwefelsäure (s. I. anorgan. Tl., S. 882), Bleisuperoxyd (s. I. anorgan. Tl., S. 740), Platinmohr, Chromsäure usw.

Auch Chlor und Brom zersetzen bei Gegenwart von Wasser leicht die Oxalsäure, z. B.:

$$C^2H^2O^4 + 2\,Cl = 2\,HCl + 2\,CO^2.$$

Ähnlich wirken unterchlorige Säure, sowie die Chloride leicht reduzierbarer Metalle, wie z. B. Goldchlorid (s. I. anorgan. Tl., S. 1127) und Platinchlorid, letzteres jedoch nur im Sonnenlichte.

Schmelzende Ätzalkalien, ebenso Barythydrat führen die Oxalsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in CO^2 über, z. B.:

$$C^2H^2O^4 + 4\,KOH = 2\,K^2CO^3 + 2\,H + 2\,H^2O.$$

Naszierender, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff verwandelt die Oxalsäure in Glycolsäure; glatter verläuft die Reduktion auf elektrolytischem Wege:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 4\,H = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O.$$

Schleimige Substanzen, vielleicht auch niedere pflanzliche und tierische Organismen wirken bei längerer Berührung mit wässeriger Oxalsäurelösung, namentlich im Lichte, unter Entwickelung von CO^2, zersetzend auf letztere ein.

Spez. Gew. wässeriger Oxalsäurelösung bei 17,5° nach Gerlach:

Proz. $C^2H^2O^4 + 2\,H^2O$:	2	4	6	8	10
Spez. Gew.:	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035.

Über die Zersetzung der Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin s. S. 383, sowie unter Allylalkohol.

Erkennung. Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze werden zunächst leicht daran erkannt, daß sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ein mit blaugefärbter Flamme brennbares Gemisch von CO und CO^2 entwickeln. Besonders charakteristisch ist ferner das Verhalten gegen lösliche Kalksalze. Versetzt man die neutrale, ammoniakalische oder mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung

der Oxalsäure oder eines oxalsauren Salzes mit der Lösung eines Kalksalzes (von Chlorcalcium, Calciumacetat, Calciumsulfat), so entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit ein weißer, fein kristallinischer Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welcher in Wasser, Ammoniak, verdünnter Essigsäure und Oxalsäure so gut wie unlöslich ist, sich aber leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löst.

Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze koche man behufs ihrer Erkennung mit überschüssiger Sodalösung, filtriere, übersättige das Filtrat schwach mit Essigsäure und prüfe dann mit Chlorcalciumlösung, unter Vermeidung eines großen Überschusses, wie oben erörtert.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, sowie die ihrer Salze in Salzsäure scheidet aus Goldchloridlösung Gold aus. Letzteres findet in der Kälte und in verdünnter Lösung nur langsam statt, schneller erfolgt die Reduktion in der Wärme (s. I. anorg. Tl., S. 1127).

Kaliumpermanganatlösung wird durch Oxalsäure und die Lösung der oxalsauren Salze in verdünnter Schwefelsäure in der Kälte langsam, asch in der Hitze entfärbt (s. I. anorg. Tl., S. 896).

Nachweis der Oxalsäure und der oxalsauren Salze in toxikologischen Fällen.

Zum Nachweis freier Oxalsäure koche man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete und zerkleinerte Untersuchungsobjekt (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt usw.) zwei- bis dreimal mit Alkohol, welcher mit etwas Salzsäure schwach angesäuert ist, aus, lasse die so erhaltenen Lösungen erkalten, filtriere sie, verjage den Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser und koche die restierende, zuvor filtrierte wässerige Flüssigkeit mit Natriumcarbonatlösung. Alsdann übersättige man das Filtrat schwach mit Essigsäure und versetze es nach vollständiger Klärung schließlich mit wenig Calciumacetat oder Chlorcalciumlösung.

Der nach der Extraktion mit Alkohol verbliebene Rückstand werde zum Nachweise von oxalsauren Salzen (besonders der Alkalisalze) alsdann mit heißem Wasser ausgezogen und das in dem filtrierten Auszuge enthaltene oxalsaure Salz, wie oben erörtert, ebenfalls in oxalsaures Calcium übergeführt. Obschon die durch Calciumsalze in essigsaurer Lösung bewirkte Fällung an sich schon für Oxalsäure und deren Salze beweisend ist, so suche man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, außer durch obige Merkmale (siehe Erkennung), doch noch in folgender Weise mit oxalsaurem Calcium zu identifizieren:

1. Geglüht, erleide derselbe keine Schwärzung (Unterschied von traubensaurem Calcium) und hinterlasse einen alkalisch reagierenden, aus Calciumoxyd bestehenden Rückstand.

2. Konzentrierte Schwefelsäure ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, damit erhitzt, findet, ohne Schwärzung, eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd statt.

3. Durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung und Filtrieren werde eine Flüssigkeit erhalten, die nach dem Übersättigen mit Essigsäure von neuem durch Kalksalze gefällt wird.

Da die pflanzlichen und tierischen Materialien häufig kleine Mengen von oxalsauren Salzen enthalten, so sollte man den Nachweis der Oxalsäure in toxikologischen Fällen nicht nur qualitativ, sondern

auch quantitativ ausführen. Zu letzterem Zwecke ist eine gewogene Menge des gleichmäßig gemischten Untersuchungsobjektes im Wasserbade möglichst auszutrocknen, dann wiederholt mit Alkohol, der mit Salzsäure sauer gemacht ist, heiß zu extrahieren, hierauf sind die filtrierten Auszüge mit einer genügenden Wassermenge zu versetzen und ist der Alkohol zu verjagen. Die restierende wässerige Flüssigkeit ist sodann nach dem Filtrieren ammoniakalisch, hierauf wieder mit Essigsäure schwach sauer zu machen und in derselben die Oxalsäure, wie es unten erörtert ist, durch Zusatz von Calciumacetat- oder Chlorcalciumlösung, unter Vermeidung eines großen Überschusses, als Calciumoxalat auszuscheiden. Da letzteres häufig durch Calciumphosphat usw. verunreinigt ist, so ist es bei genauen Bestimmungen zweckmäßig, den Oxalsäuregehalt des Niederschlages mit titrierter Kaliumpermanganatlösung maßanalytisch zu ermitteln. Zu diesem Zwecke spritzt man das ausgewaschene Calciumoxalat möglichst vom Filter mit Wasser ab, löst die letzten Anteile durch Aufgießen von erwärmter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), erwärmt hierauf die Mischung, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, auf etwa 90° und unterwirft sie alsdann der Titration (s. I. anorg. Teil, S. 896).

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure versetzt man die heiße, schwach essigsaure, keine freien Mineralsäuren enthaltende Lösung derselben oder ihrer Salze mit einer zur Fällung genügenden Menge Chlorcalcium- oder Calciumacetatlösung, läßt die Mischung unter zeitweiligem Umrühren 12 bis 24 Stunden heiß stehen, sammelt, nach dem Erkalten, hierauf den aus Calciumoxalat bestehenden kristallinischen Niederschlag und führt ihn, nach dem Auswaschen, durch Glühen in Calciumoxyd über (s. I. anorg. Teil, S. 673). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(56,1)}{CaO} : \underset{(90)}{C^2H^2O^4} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Oxalsäurelösungen, welche freie Mineralsäuren enthalten, sind vor der Fällung mit Ammoniak alkalisch und dann mit Essigsäure wieder schwach sauer zu machen. Die in Wasser schwer oder unlöslichen oxalsauren Salze sind zuvor durch Kochen mit Sodalösung in lösliches Natriumoxalat zu verwandeln. Die Lösung des letzteren ist dann abzufiltrieren, der Rückstand mit heißem Wasser sorgfältig auszuwaschen, das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer zu machen und schließlich mit Chlorcalcium- oder Calciumacetatlösung zu fällen. Enthält die Lösung, aus welcher die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt werden soll, Salze des Eisens, Chroms, Aluminiums oder Kupfers, so sind auch diese vor der Fällung durch Kochen mit Natriumcarbonat abzuscheiden, da deren Oxalate mit Calciumoxalat lösliche Verbindungen bilden.

Bestimmung der Oxalsäure im Harn. Der normale menschliche Harn enthält im Tagesquantum 0,02 bis 0,12 g Oxalsäure als Calciumsalz; im pathologischen Harn ist die Menge beträchtlicher. Zur Bestimmung der Oxalsäure versetzt man das Tagesquantum des Harns mit Chlorcalciumlösung in genügender Menge, macht die Mischung mit Ammoniak alkalisch und läßt dieselbe 24 Stunden stehen. Hierauf gießt man die über dem gebildeten Niederschlag stehende Flüssigkeit klar ab, sammelt den Niederschlag alsdann auf einem dichten Saugfilter, wäscht ihn mit wenig Wasser nach und löst ihn in möglichst wenig heißer Salzsäure. Die erhaltene Lösung schüttelt man hierauf fünfmal mit je 150 bis 200 ccm Äther, welcher 3 Proz. absoluten Alkohol enthält, aus, läßt die vereinigten Ausschüttelungen eine Stunde lang absetzen und filtriert dieselben nötigenfalls durch ein mit Äther angefeuchtetes

Filter. Der Äther ist alsdann, nach Zusatz von 10 ccm Wasser, abzudestillieren, der Rückstand, falls es nötig ist, mit wenig reiner Tierkohle zu entfärben, letztere abzufiltrieren und auszuwaschen. Aus dieser zuvor noch etwas eingedampften Flüssigkeit ist schließlich die Oxalsäure als Calciumoxalat abzuscheiden und in letzterem maßanalytisch zu bestimmen (s. oben) — Autenrieth.

Prüfung der Oxalsäure. Die Reinheit der Oxalsäure ergibt sich durch die vollständige Farblosigkeit der Kristalle, die vollkommene Löslichkeit in Wasser und die gänzliche Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne daß dabei eine Schwärzung eintritt. Bei roher und gereinigter Oxalsäure verbleibe im letzteren Falle nur ein sehr geringer, bei reiner Oxalsäure dagegen durchaus kein Rückstand.

Anwendung. Die Oxalsäure findet keine arzneiliche Anwendung, dagegen dient sie im ausgedehnten Maße zu technischen Zwecken, so z. B. zur Herstellung von Ätzbeize in der Kattundruckerei — Enlevage — und in der Färberei — Reserve —, zum Entfärben von Stroh für Strohhüte, zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken, in der Gerberei zum Lederbleichen usw. Die chemisch reine Oxalsäure findet in der qualitativen und quantitativen Analyse Anwendung.

Oxalsaure Salze, Oxalate.

Die Oxalsäure ist die stärkste der bis jetzt bekannten organischen Säuren, welche nicht nur die übrigen organischen Säuren aus ihren Verbindungen frei macht, sondern sogar auch anorganische Säuren daraus abscheidet. In wässeriger Lösung zerfällt dieselbe in ziemlich großem Umfange in die Ionen $H^{\cdot}$ und $HC^2O^{4\prime}$ bzw. $H^{\cdot}H^{\cdot}$ und $C^2O^{4\prime\prime}$. In ihrer Affinität zu gewissen Salzbasen, besonders zum Natrium und Calcium, übertrifft die Oxalsäure selbst die stärksten Mineralsäuren. Auf letzterem Verhalten der Oxalsäure beruht z. B. die Überführung des Calciumsulfats und anderer Calciumsalze in Calciumoxalat, die Umwandlung von Chlornatrium und Natriumnitrat in saures Natriumoxalat usw.

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure mit den meisten einwertigen Metallen saure und neutrale Salze; mit dem Kalium und Ammonium liefert sie übersaure Salze, welche aufzufassen sind als eine Vereinigung der sauren Salze mit freier Oxalsäure, z. B.:

CO.OK	CO.OK	CO.OK + CO.OH
CO.OH	CO.OK	CO.OH CO.OH
Saures Kaliumoxalat	Neutrales Kaliumoxalat	Übersaures Kaliumoxalat.

Mit den zweiwertigen Metallen bildet die Oxalsäure, mit Ausnahme des Baryums und Strontiums, nur neutrale Salze.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die oxalsauren Salze in Wasser wenig oder gar nicht löslich, starke Mineralsäuren lösen jedoch die in Wasser unlöslichen Oxalate unter Zersetzung auf.

Die in Wasser löslichen, stark giftig wirkenden Oxalate werden erhalten durch vollständige oder teilweise Neutralisation der Oxalsäure

mit den Carbonaten oder Hydroxyden der betreffenden Metalle. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Oxalate entstehen durch Wechselwirkung der Alkalioxalate mit den betreffenden Metallsalzen.

Beim Erhitzen erleiden die oxalsauren Salze ohne Ausnahme eine Zersetzung. Die Alkalioxalate liefern hierbei, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Alkalicarbonat; die übrigen Metallsalze liefern Metalloxyd (z. B. Calcium-, Magnesium-, Zinkoxalat) oder Metall (z. B. Kobalt-, Nickel-, Silber-, Kupferoxalat), indem im ersteren Falle ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, im letzteren Falle nur Kohlensäureanhydrid entweicht.

Antimon-Kaliumoxalat: $(C^2O^4)^3Sb^2 + 3\,C^2K^2O^4 + 12\,H^2O$ ($6\,H^2O$ und $8\,H^2O$), durch Eintragen von Antimonoxyd in eine siedende Lösung von saurem Kaliumoxalat bereitet, bildet büschelförmig gruppierte, farblose Nadeln, welche leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Dasselbe dient als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei.

Wismutoxalat: $(C^2O^4)^3Bi^2 + 6\,H^2O$, scheidet sich als ein weißes, kristallinisches Pulver aus beim Eintragen von Wismutnitratlösung (in Salpetersäure) in überschüssige, gesättigte Oxalsäurelösung. In der heißen Lösung von Alkalioxalaten ist es löslich unter Bildung von Doppelsalzen.

Neutrales Kaliumoxalat: $C^2K^2O^4 + H^2O$ (Dikaliumoxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäurelösung mit Kaliumcarbonat in der Wärme, bildet farblose, bei erhöhter Temperatur verwitternde rhombische Kristalle vom spez. Gew. 2,080. Es löst sich bei 16° in 3 Tln. Wasser.

Saures Kaliumoxalat: $C^2HKO^4 + H^2O$ (Monokaliumoxalat), findet sich in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten, sowie in verschiedenen anderen Pflanzen (s. Oxalsäure). Künstlich wird es bereitet durch Neutralisation von Oxalsäurelösung mit Kaliumcarbonat in der Wärme und Auflösen der gleichen Oxalsäuremenge in der neutralisierten Lösung. Das saure Kaliumoxalat bildet farblose, luftbeständige, sauer und bitter schmeckende, sauer reagierende, monokline Kristalle vom spez. Gew. 2,04, welche bei 8° sich in 26,2 Tln., bei 100° in 14 Tln. Wasser lösen.

Übersaures Kaliumoxalat: $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2\,H^2O]$ (Monokaliumdioxalat, Kaliumtetraoxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonatlösung in der Wärme und Auflösen der dreifachen Oxalsäuremenge in der neutralisierten Flüssigkeit, bildet sauer reagierende, trikline Kristalle vom spez. Gew. 1,765, welche sich bei 13° in 55,2 Tln. Wasser lösen. Das Kaliumtetraoxalat findet für maßanalytische Zwecke, an Stelle von reiner Oxalsäure, Verwendung.

Kleesalz. *Oxalium, Sal acetosellae, Kalium bioxalicum*, Sauerkleesalz, Bitterkleesalz. Das unter vorstehenden Bezeichnungen als schwache Beize und zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken — das Eisenoxyd-Kaliumoxalat ist in Wasser löslich — benutzte Salz ist meist ein Gemenge von saurem Kaliumoxalat und übersaurem Kaliumoxalat. Dasselbe löst sich in etwa 38 bis 40 Tln. kalten Wassers.

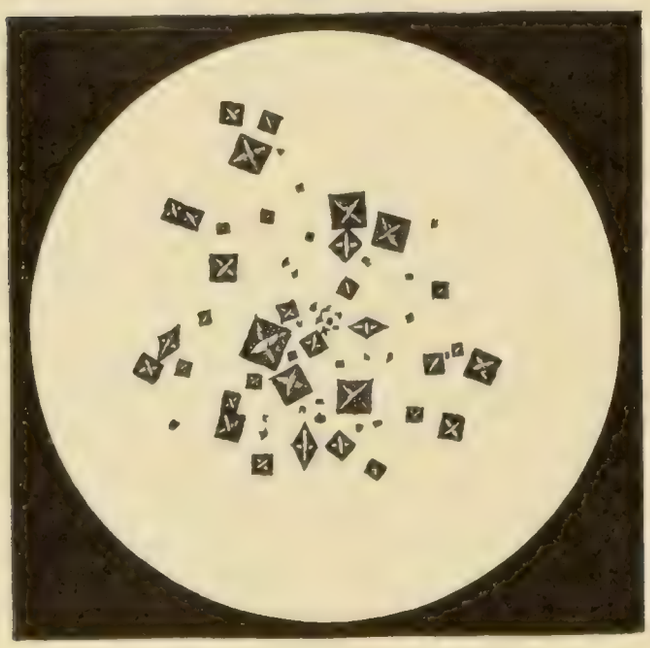
Das neutrale Natriumoxalat: $C^2Na^2O^4$ (Dinatriumoxalat), findet sich in den Salsola- und Salicorniaarten, sowie in *Mesembrianthemum crystallinum*. Es bildet luftbeständige Kristallkörner oder feine, glänzende Nadeln, welche sich bei 13° in 31,6 Tln., bei 100°]in 15,8 Tln. Wasser zu einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen.

Das saure Natriumoxalat, $C^2HNaO^4 + H^2O$ (Mononatriumoxalat), bildet kleine, luftbeständige, sauer reagierende Kristalle, welche sich bei 15,5° in 60,8 Tln., bei 100° in 4,7 Tln. Wasser lösen.

Die künstliche Bereitung dieser beiden Natriumoxalate entspricht der der Kaliumoxalate.

Das neutrale Ammoniumoxalat: $C^2(NH^4)^2O^4 + H^2O$ (Diammoniumoxalat), kommt im Guano vor. Dargestellt durch Neutralisation oder Übersättigung von Oxalsäure mit Ammoniak, bildet es lange, farblose, glänzende, säulenförmige, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 1,50. Bei 15° lösen sie sich in 23,7 Tln. Wasser. Beim Erhitzen zersetzt sich das Diammoniumoxalat in Wasser und Oxamid: $\begin{matrix} CO.NH^2 \\ | \\ CO.NH^2 \end{matrix}$, ein weißes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver, welches bei 200° durch Wasser wieder in Diammoniumoxalat zurückverwandelt wird. Außer Oxamid und Wasser liefert das Diammoniumoxalat beim Erhitzen noch Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Ammoniak, Cyan und Blausäure. Das Diammoniumoxalat dient als Reagens auf Calciumsalze; auch in der Sprengtechnik findet es Verwendung.

Fig. 41.



Das saure Ammoniumoxalat: $C^2H(NH^4)O^4 + H^2O$ (Monoammoniumoxalat), bildet sauer reagierende, monokline Kristalle vom spez. Gew. 1,613, welche sich bei 11,5° in 16 Tln. Wasser lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und Oxaminsäure: $\begin{matrix} CO.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, ein sauer reagierendes, körniges Pulver, welches sich in 70 Tln. kalten Wassers löst und beim Kochen damit wieder in Monoammoniumoxalat übergeht.

Übersaures Ammoniumoxalat: $[C^2H(NH^4)O^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ (Monoammoniumdioxalat, Ammoniumtetraoxalat), kristallisiert in triklinen, sauer reagierenden Kristallen vom spez. Gew. 1,652. Dieselben lösen sich bei 8° in 40 Tln. Wasser.

Die Darstellung des sauren und übersauren Ammoniumoxalats entspricht der der Kaliumsalze.

Calciumoxalat: $C^2CaO^4 + H^2O$, findet sich im Pflanzen- und Tierreich in großer Verbreitung (s. unter Oxalsäure). Dasselbe entsteht als ein weißer, kristallinischer, in Wasser und in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslicher, in Salz- und Salpetersäure löslicher Niederschlag, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit löslichen Calciumverbindungen zusammengebracht werden (s. unter Oxalsäure). Das gefällte Calciumoxalat enthält stets 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° noch nicht verliert, sondern erst bei 200°, und es beim Liegen an der Luft rasch wieder aufnimmt. Mit Chlorcalcium verbindet sich das Calciumoxalat zu Doppelsalzen von verschiedener Zusammensetzung.

Scheidet sich das Calciumoxalat langsam aus Lösungen ab, wie z. B. in den Pflanzenzellen, im Harn (Harnsedimente), so enthält dasselbe 3 Mol.

Wasser: $C^2CaO^4 + 3H^2O$, und bildet höchst charakteristische Kristalle, welche unter dem Mikroskop in zierlichen, glänzenden, das Licht stark brechenden Quadratoktaedern, die mit Briefkuverten Ähnlichkeit haben (siehe Fig. 41), erscheinen.

Baryumoxalat: $C^2BaO^4 + H^2O$, und Strontiumoxalat: $C^2SrO^4 + H^2O$, sind weiße, in Wasser schwer, in heißer wässeriger Oxalsäurelösung, unter Bildung saurer Salze: $C^2BaO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O$, $C^2SrO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O$, lösliche Pulver.

Bleioxalat: C^2PbO^4, ist ein weißes, in Wasser und in verdünnter Essigsäure unlösliches Pulver. Ein Basisch-Bleioxalat: $C^2PbO^4 + 2PbO$, entsteht beim Fällen von Ammoniumoxalatlösung mit Bleiessig.

Magnesiumoxalat: $C^2MgO^4 + 2H^2O$, ist ein weißes, in Wasser nahezu unlösliches, in Kalium- und Ammoniumoxalat, sowie in anderen Ammoniumsalzlösungen lösliches Pulver.

Das Zinkoxalat: $C^2ZnO^4 + 2H^2O$, und das Cadmiumoxalat: $C^2CdO^4 + 2H^2O$, bilden je ein weißes, das Nickeloxalat: $C^2NiO^4 + 2H^2O$, ein grünlich-weißes, das Kobaltoxalat: $C^2CoO^4 + 2H^2O$, ein rosenrotes, das Kupferoxalat: $C^2CuO^4 + H^2O$, ein blaugrünes Pulver, welches je in Wasser nahezu unlöslich, in Ammoniak und in Alkalioxalaten unter Bildung von Doppelsalzen löslich ist. Das Zink- und das Kupferoxalat sind auch in Mineralsäuren schwer löslich.

Ferrooxalat: $C^2O^4Fe + 2H^2O$, findet sich in Braunkohlenlagern als Humboldtit oder Oxalit in gelben, haarförmigen Kristallen, meist aber in derben Massen. Künstlich wird es als schön gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Ferrosulfat- und Kaliumoxalatlösung. Ferro-Kaliumoxalat: $C^2O^4Fe + C^2O^4K^2 + H^2O$, wird erhalten durch Kochen einer Lösung von frisch gefälltem Ferrooxalat mit Kaliumoxalatlösung in einer CO^2-Atmosphäre. Scheidet sich beim Erkalten in gelben Kristallen aus, welche sich in feuchtem Zustande leicht oxydieren. Wirkt in saurer und alkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel und findet daher für photographische Zwecke Anwendung.

Ferrioxalat: $(C^2O^4)^3Fe^2$, ist ein wenig beständiges, in Wasser leicht lösliches Salz. Ammoniumoxalat scheidet aus Ferrisalzlösung, namentlich auf Zusatz von Alkohol, einen rotbraunen Niederschlag eines basischen Salzes aus, welcher sich in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung eines Doppelsalzes, wieder löst. Ferrikaliumoxalat: $FeK^3(C^2O^4)^3 + 3H^2O$, wird in smaragdgrünen Kristallen erhalten, wenn eine kalt gesättigte Ferrosulfatlösung mit so viel Kaliumoxalatlösung versetzt wird, bis eine klare, blutrote Lösung entsteht, und letztere, nach Zusatz von wenig freier Oxalsäure, unter geringem Luftzutritt dann sich selbst überlassen wird (A. Scholz).

Das Manganoxalat: $C^2MnO^4 + 2H^2O$, bildet ein rötliches, das Chromoxalat: $(C^2O^4)^3Cr^2$, ein blaßgrünes, das Aluminiumoxalat: $(C^2O^4)^3Al^2$, ein weißes Pulver, welches je in Wasser unlöslich ist, sich aber in einem Überschuß von Alkalioxalat zu Doppelsalzen löst.

Das Quecksilberoxyduloxalat: $C^2Hg^2O^4$, das Quecksilberoxydoxalat: C^2HgO^4 (s. I. anorg. Tl., S. 1068), und das Silberoxalat: $C^2Ag^2O^4$, sind weiße, in Wasser und in Oxalsäure unlösliche Pulver. Die beiden letzteren Salze explodieren durch Stoß und Schlag, ebenso beim Erhitzen.

Malonsäure: $C^3H^4O^4$ oder $CH^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, findet sich in kleiner Menge in den Runkelrüben (Lippmann). Künstlich entsteht sie beim Kochen von Cyanessigsäure (s. S. 506) mit Kalilauge oder Salzsäure, bei vorsichtiger Oxy-

dation der Äpfelsäure mit Kaliumdichromat (Dessaignes), sowie des Propylens, Allylens und Quercits mit Kaliumpermanganat. Zur Darstellung der Malonsäure löst man 100 Tle. Monochloressigsäure in 200 Tln. Wasser, neutralisiert mit 75 Tln. K^2CO^3, setzt 75 Tle. gepulvertes KCN von 98 Proz. zu und erwärmt gelinde. Die Flüssigkeit erhitzt sich dann von selbst weiter und gerät ins Sieden. Nach beendigter Reaktion fügt man das doppelte Volum konzentrierter Salzsäure zu, sättigt die erkaltete Mischung mit Chlorwasserstoffgas, dampft fast zur Trockne ein und schüttelt die gebildete Malonsäure mit Äther aus (Bourgoin). Zur Darstellung von Malonsäure-Äthyläther verdampft man das Reaktionsprodukt der Monochloressigsäure mit K^2CO^3 und KCN zur Trockne, übergießt den zerriebenen Rückstand in einem Kolben mit zwei Drittel seines Gewichtes absoluten Alkohols, sättigt die Mischung unter Erwärmen im Wasserbade mit Chlorwasserstoffgas, gießt nach dem Erkalten die Masse in Eiswasser und schüttelt schließlich mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird hierauf mit wenig Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium entwässert, schließlich der Äther abdestilliert und der restierende Malonsäureäther durch wiederholte Rektifikation gereinigt (Siedep. 195°).

Die Malonsäure kristallisiert in farblosen, bei 132° schmelzenden Blättern, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Kohlensäureanhydrid. Brom erzeugt in wässeriger Lösung CO^2 und Tribromessigsäure, Jodsäure liefert Di- und Trijodessigsäure (siehe S. 447).

Erhitzt man eine kleine Menge Malonsäure mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrids, so färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann gelbrot und zeigt eine an das Fluoresceïn erinnernde Fluoreszenz, die besonders stark auf Zusatz von Eisessig hervortritt (Kleemann).

Nitrosomalonsäure: $C:N.OH\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, entsteht beim Erwärmen der Violursäure, einem Zersetzungsprodukte der Harnsäure, mit Kalilauge (Baeyer), sowie bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure (V. Meyer). Glänzende, prismatische, bei 139° schmelzende, bei stärkerem Erhitzen explodierende Nadeln. Naszierender Wasserstoff verwandelt sie in die in leicht löslichen Prismen kristallisierende Amidomalonsäure: $CH(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Bernsteinsäuren (Butandisäuren): $C^4H^6O^4$.

Während von der Formel der Oxalsäure und Malonsäure nur je eine zweibasische Säure existiert, sind von der Formel $C^4H^6O^4$ der Theorie nach zwei zweibasische Säuren möglich und auch wirklich bekannt:

$CH^2—CO.OH$ | $CH^2—CO.OH$	CH^3 | $CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$
Äthylenbernsteinsäure oder gewöhnl. Bernsteinsäure	Äthylidenbernsteinsäure oder Isobernsteinsäure.

Diese beiden Bernsteinsäuren stehen in naher Beziehung zu der α- und der β-Halogenpropionsäure (s. S. 453 und 455), welche sich daher auch ohne Schwierigkeit in dieselben verwandeln lassen; bei der Behandlung mit Cyankalium gehen sie in eine α- bzw. eine β-Cyan-

propionsäure über, die ihrerseits, mit Kalilauge oder Salzsäure gekocht, dann Äthylen- bzw. Äthylidenbernsteinsäure liefern (s. S. 505):

CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
$CHBr$	$CH—CN$	$CH—CO.OH$
|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
α-Brompropionsäure	α-Cyanpropionsäure [1])	Äthylidenbernsteinsäure
CH^2J	$CH^2—CN$	$CH^2—CO.OH$
|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
β-Jodpropionsäure	β-Cyanpropionsäure	Äthylenbernsteinsäure.

Die Bezeichnungen Äthylen- und Äthylidenbernsteinsäure sind abgeleitet von den beiden isomeren, in den Bernsteinsäuren enthaltenen zweiwertigen Kohlenwasserstoffresten, dem Äthylen: $\begin{matrix}CH^2—CH^2\\|\quad\quad|\end{matrix}$, und dem Äthyliden: $CH^3—\overset{\diagup\diagdown}{CH}$ (s. S. 186).

I. Äthylenbernsteinsäure: $\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$.

Molekulargewicht: 118 (*118,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 40,66; H: 5,12; O: 54,22.)

Syn.: *Acidum succinicum*, *Sal succini volatile*, gewöhnliche Bernsteinsäure, Butandisäure.

Geschichtliches. Das Auftreten eines kristallinischen Sublimats bei der Destillation des Bernsteins wurde zuerst von Agricola, welcher dasselbe als flüchtiges Bernsteinsalz bezeichnete, in der Mitte des 16. Jahrh. beobachtet. Auf die saure Natur dieses Bernsteinsublimats machten jedoch erst Lemery im Jahre 1675 und später Barchusen (1696), Boulduc (1699), Boerhave (1732) aufmerksam. Näher untersucht wurde die Bernsteinsäure besonders von Stokar (1761), Berzelius, d'Arcet (1834), Döpping (1843), Dessaignes (1849), Liebig (1849) und anderen.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich im freien Zustande im Bernstein, in einigen Braunkohlen, im fossilen Holze (Reich), im Holz von *Goupia tomentosa* (Dunstan, Henry), in dem Rindenüberzuge von *Morus alba* (Goldschmiedt) und im Terpentin verschiedener Pinusarten (Unverdorben, Lecanu, Serbat). In Gestalt von Salzen

---

[1]) Eine α-Isocyanpropionsäure: $CH^3—CH<\begin{matrix}NC\\CO.OH\end{matrix}$, soll in dem Giftsekrete des Kammolches vorkommen (Calmels). Dieselbe soll nach Wanklyn und Coopes auch entstehen bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von Wolle in starker Kalilauge.

Eine Isocyanessigsäure: $CH^2<\begin{matrix}NC\\CO.OH\end{matrix}$, soll neben Methylcarbylamin: $CH^3—NC$ (s. dort), in dem Giftsekrete der Kröten vorkommen (Calmels). Künstlich kann die Isocyanessigsäure durch Einwirkung von Cyansilber auf Monobromessigsäure, sowie von Chloroform und Kalilauge auf Glycocoll dargestellt werden. Rechtwinklige Doppelpyramiden von eigentümlichem Geruch und scharfem, ekelhaftem Geschmack.

kommt sie in vielen Pflanzen vor, z. B. im Kraute von *Lactuca sativa* und *Lactuca virosa* (Köhneke), im Wermut (Zwenger), im *Chelidonium majus* (E. Schmidt), im Zittwersamen, im *Papaver somniferum* (Walz), in dem Stamm von *Musa* (Sawa), in den Ricinussamen (Gram), in den Zuckerrüben (Lippmann), im Gerstenmalz (Lermer), als Glycobernsteinsäure (s. dort) in den unreifen Trauben und vielen anderen unreifen Früchten (Brunner, Brandenburg) usw. Auch im Marienbader Mineralmoor (Lehmann), sowie im tierischen Organismus findet sich die Bernsteinsäure, so z. B. im Harn und im Blute des Rindes, Pferdes, Kaninchens (Meissner) usw., in der Thymusdrüse des Kalbes, der Schilddrüse und Milz des Rindes (Gorup-Besanez), in der Echinococcusflüssigkeit, in einigen krankhaften Exsudaten (Heintz, Brieger), im Wollschweiß der Schafe (Buisine), im Fleischextrakt (Weidel, Kutscher u. a.) usw.

Bildung. Die Bernsteinsäure ist ein häufig auftretendes Oxydationsprodukt kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, namentlich der Fette und der fetten Säuren, welche von der Buttersäure an aufsteigend durch längere Einwirkung von Salpetersäure, ohne Ausnahme, neben anderen Produkten, Bernsteinsäure liefern. Sie entsteht ferner in kleiner Menge bei der alkoholischen Gärung und bildet daher einen konstanten Bestandteil des Weines, Bieres und anderer alkoholischer, nicht destillierter Getränke. Auch bei der Einwirkung von Bakterien auf Äpfelsäure (s. unten), auf Asparagin, auf Asparaginsäure, auf Fumarsäure, auf Maleïnsäure, auf Aconitsäure, ebenso bei der Spaltpilzgärung des Glycerins, Erythrits, Mannits, der Citronensäure, der Weinsäure usw. wird Bernsteinsäure gebildet. Bernsteinsäure wird ferner erzeugt bei der Fäulnis des Fleisches, bei dem Schmelzen von Gummi, Milchzucker und anderen Substanzen mit Ätzkali; bei der Einwirkung von Kalilauge auf Äthylendicyanid (s. S. 505) und auf β-Cyanpropionsäure (s. oben); bei der Reduktion der Äpfelsäure und der Weinsäure mittels Jodwasserstoff; bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Fumarsäure und auf Maleïnsäure, beim Erhitzen von Monobromessigsäure mit Silberpulver auf 180° usw.

Darstellung. Zur Darstellung der Bernsteinsäure dient fast ausschließlich der Bernstein.

1. Aus Bernstein. Behufs Gewinnung von Bernsteinsäure erhitzt man Bernsteinabfälle in eisernen oder kupfernen Retorten, welche mit einer Vorlage versehen sind, bis zum ruhigen Schmelzen. Die hierbei sich verflüchtigende Bernsteinsäure setzt sich größtenteils in Gestalt von Krusten in dem Retortenhalse an, während nur ein kleiner Teil sich mit Wasser und teerartigen Massen — rohem Bernsteinöl — in der Vorlage ansammelt. Der in der Retorte verbleibende harzartige Rückstand findet als Bernsteincolophonium zur Darstellung von Firnis Verwendung. Um die in dem wässerigen Destillat enthaltene Bernsteinsäure zu gewinnen, trennt man dasselbe von dem Bernsteinöl und dampft es zur Kristallisation ein. Die hierbei gewonnene Säure ist, ebenso wie die direkt bei der Destillation des Bernsteins im festen Zustande erhaltene, noch stark durch Bernsteinöl ver-

unreinigt, von welchem sie, nach dem Abpressen, selbst durch wiederholte Umkristallisation kaum vollständig befreit werden kann. Die vollständige, von den Pharmakopöen jedoch meist nicht verlangte Reinigung der Bernsteinsäure gelingt dagegen leicht durch Kochen der rohen Säure mit Salpetersäure und Umkristallisieren des nach dem Erkalten wieder abgeschiedenen Produktes. Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt nach obiger Bereitungsweise 3 bis 5 Proz. vom angewendeten Bernstein. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kalilauge lassen sich dem gepulverten Bernstein bis zu 8 Proz. Bernsteinsäure entziehen.

2. Aus Äpfelsäure (nach Liebig). 12 Tle. rohen, aus Vogelbeersaft dargestellten äpfelsauren Calciums werden mit 40 Tln. Wasser und 1 Tl. faulem Käse, der mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben ist, gemischt und alsdann die Masse so lange bei 30 bis 40° beiseite gestellt (fünf bis sechs Tage), bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat:

a) $2\,C^4H^4CaO^5 + 3\,H^2O = (C^2H^3O^2)^2Ca + CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H$

Äpfelsaures Calcium — Essigsaures Calcium

b) $4\,C^4H^4CaO^5 + 8\,H = 4\,C^4H^4CaO^4 + 4\,H^2O$

Äpfels. Calcium — Bernsteins. Calcium.

Bierhefe (auf obige Mengen 3 bis 4 Tle.) bewirkt die gleiche Zersetzung. Überschreitet die während der Operation obwaltende Temperatur 30 bis 40°, so findet eine Verminderung der Ausbeute an Bernsteinsäure statt, indem Wasserstoff entweicht und Buttersäure gebildet wird.

Nach vollendeter Einwirkung des Fermentes wird der aus bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium bestehende Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als hierdurch noch ein Aufbrausen stattfindet. Hierauf fügt man noch die gleiche Menge verdünnnter Schwefelsäure, als bereits verbraucht war, zu, kocht einige Zeit, filtriert und dampft die so erzielte Lösung zur Kristallisation ein. Die auf diese Weise gewonnene Bernsteinsäure ist durch Umkristallisation, unter Zusatz von etwas Tierkohle, weiter zu reinigen.

3 Tle. äpfelsaures Calcium liefern 1 Tl. reine kristallisierte Bernsteinsäure.

3. 2 kg roher Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und die Lösung auf 40 Liter verdünnt. Hierzu fügt man noch die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und 5 g Chlorcalcium, sowie 20 ccm gärender Ammoniumtartratlösung zu. Letztere wird durch Verdünnen einer Probe obiger Mischung mit dem fünffachen Volum Wasser und mehrtägiges Stehenlassen erhalten. Die Masse bleibt dann bei 25 bis 30° und möglichst beschränktem Luftzutritt sechs bis acht Wochen stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Alsdann dampft man ein, klärt mit Eiweiß und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Entfernung von allem Ammoniak. Nach dem Filtrieren und Eindampfen kristallisiert bernsteinsaures Calcium aus, aus dem, wie oben erörtert ist, die freie Bernsteinsäure abgeschieden werden kann. Ausbeute 20 Proz. (F. König).

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, stark sauer reagierende und schmeckende, monokline Prismen vom spez. Gew. 1,552, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 20 Tln., bei 100° in weniger als 1 Tl. Wasser lösen. In Alkohol von 90 Proz. löst sich die Bernsteinsäure bei 15° im Verhältnis von 1 : 10, in Aceton im Verhältnis von 1 : 18, wenig dagegen nur in reinem Äther (1 : 84), gar nicht in Schwefelkohlenstoff, in Petroleumäther, in Benzol,

in Chloroform und in Terpentinöl. Langsam erhitzt, fängt sie bei 120 bis 130° an zu sublimieren; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 184° und kommt bei 235° unter Entwickelung stechend riechender, weißer Dämpfe ins Sieden, wobei sie größtenteils zerfällt in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$ oder $\begin{matrix}CH^2—CO\\ |\\ CH^2—CO\end{matrix}>O$. Letzteres bildet farblose Kristalle, die bei 120° schmelzen, bei 260° sieden und mit Wasser gekocht wieder Bernsteinsäure liefern. In glatterer Weise entsteht das Bernsteinsäureanhydrid bei dem Erwärmen gleicher Moleküle Bernsteinsäure und Phosphorpentachlorid.

Wird Bernsteinsäure fünf bis sechs Stunden lang mit Wasser gekocht, die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit alsdann zum Sirup eingedampft und letzterer hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht das Anhydrid der Acetondiessigsäure: $C^7H^8O^4$, in Lösung:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{2\,C^4H^6O^4} = 2\,H^2O + CO^2 + \underset{\text{Acetondiessigsäureanhydrid.}}{C^7H^8O^4}$$

Letzteres resultiert beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 75° schmelzenden Blättern, die unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform sind. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht dieses Anhydrid in Acetondiessigsäure: $CO<\begin{matrix}CH^2—CH^2—CO.OH\\ CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Hydrochelidonsäure), über, welche aus heißem Wasser in glänzenden, bei 143° schmelzenden Blättchen kristallisiert (Volhard).

Wird die wässerige Bernsteinsäurelösung, bei Gegenwart von etwas Urannitrat, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt Zersetzung in CO^2 und Propionsäure ein.

Konzentrierte Schwefelsäure greift die Bernsteinsäure selbst beim Erwärmen nicht an; Schwefelsäureanhydrid führt sie in Sulfobernsteinsäure: $C^2H^3\begin{cases}(CO.OH)^2\\ SO^3H\end{cases}$, eine zerfließliche, dreibasische Säure, über. Gegen einige oxydierende Agenzien verhält sich die Bernsteinsäure sehr widerstandsfähig, indem Salpetersäure, Chromsäure und Chlor kaum darauf einwirken. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur und unter Druck auf Bernsteinsäure ein, unter Bildung von Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\ CO.OH'\end{cases}$ (Schmelzpunkt 160°), und schwer löslicher Dibrombernsteinsäure: $C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\ CO.OH'\end{cases}$, welche bei 255 bis 256° schmilzt. Kaliumpermanganat führt die Bernsteinsäure in neutraler Lösung in Kohlensäure und Oxalsäure, in saurer Lösung allmählich in Kohlensäure über. Schmelzendes Ätzalkali zersetzt die Bernsteinsäure unter Bildung von oxalsaurem, essigsaurem und kohlensaurem Kalium.

Naszierender Wasserstoff ist ohne Einwirkung auf Bernsteinsäure. Durch Elektrolyse zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und Äthylen.

Erkennung. Die freie Bernsteinsäure charakterisiert sich durch ihre Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, die im vorstehenden angegebenen Eigenschaften, sowie durch das Verhalten gegen Eisenoxyd- und Calciumsalze.

Bringt man Bernsteinsäurelösung mit der Lösung eines neutralen Eisenoxydsalzes zusammen, so entsteht entweder sofort, oder nach

einiger Zeit ein voluminöser, zimtbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, ohne daß jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald man die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisiert (Unterschied vom Mangan, siehe S. 526).

Bernsteinsäurelösung (1 : 30 bis 40 bereitet) wird weder durch Chlorcalcium noch durch Kalkwasser getrübt, auch nicht nach der Neutralisation mit Ammoniak (s. bernsteinsaures Calcium). Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein voluminöser Niederschlag von Calciumsuccinat. Chlorbaryum scheidet aus der wässerigen Lösung der bernsteinsauren Salze in der Siedehitze Baryumsuccinat aus, welches auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung geht.

Bleiacetat bewirkt in einer Auflösung von Bernsteinsäure oder eines bernsteinsauren Salzes einen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei, der sich sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem großen Überschusse von Bleiacetatlösung wieder löst.

Goldchloridlösung wird durch Bernsteinsäure oder die Lösung eines bernsteinsauren Salzes in Salzsäure, selbst in der Wärme, nicht reduziert; Kaliumpermanganatlösung erleidet nur in der Kälte keine Veränderung, wird jedoch in der Wärme reduziert (s. oben). Erhitzt man ein inniges Gemisch aus einem trockenen bernsteinsauren Salze und saurem Kaliumsulfat, so sublimiert meist ein Gemisch aus Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäure in feinen Nadeln.

Aus den in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen bernsteinsauren Salzen kann die Bernsteinsäure leicht durch Eindampfen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit Äther abgeschieden werden.

Löst man eine geringe Menge Bernsteinsäure in einem Reagenzglase in 3 ccm Salmiakgeist, dampft auf etwa 1 ccm ein, fügt 1 g Zinkstaub hinzu und erhitzt dann vorsichtig, schließlich bis zum Glühen, so enthalten die entweichenden Dämpfe Pyrrol: $C^4H^4.NH$, und färben infolgedessen einen mit rauchender Salzsäure imprägnierten Fichtenspan (Streichhölzchen) rot. Letzterer ist jedoch erst nach Vertreibung des Ammoniaks in die Dämpfe einzuführen. C. Neuberg konnte auf diese Weise noch 0,0006 g Bernsteinsäure nachweisen. Ist die Bernsteinsäure an Metall als Salz gebunden, so fügt man vor Zusatz des Zinkstaubes noch einige Kristalle von Ammoniumphosphat zu.

Die quantitative Bestimmung der Bernsteinsäure ist nur schwierig genau auszuführen, besonders bei Gegenwart von Weinsäure und Äpfelsäure, wie dies in praxi meist der Fall ist. (Vgl. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, S. 424 und 535; R. Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, S. 781, sowie Heiduschka u. Quincke, Archiv d. Pharm. 1907, S. 458.)

Offizinelle Bernsteinsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche findet nur die aus Bernstein durch Destillation bereitete Säure Verwendung. Infolge eines Gehaltes an Bernsteinöl bildet dieselbe gelbliche, empyreumatisch riechende und schmeckende

Kristalle, welche gewöhnlich zu lockeren Krusten vereinigt sind. In Wasser löst sich die offizinelle Bernsteinsäure zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit, die in der Ruhe jedoch nur wenige Flocken von empyreumatischen Substanzen absetzt.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der nach der *Pharm. germ. Ed. I.* offizinellen Bernsteinsäure ergibt sich durch die Farbe, die Löslichkeit in Wasser (1 : 20) und in Alkohol (1 : 10), sowie durch folgende Merkmale:

Erhitzt, verflüchtige sich die Bernsteinsäure vollständig, ohne Abscheidung von Kohle: anorganische Stoffe, Zucker, Weinsäure usw.

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele die Bernsteinsäure keinen Ammoniakgeruch. Die wässerige, filtrierte Lösung (1 : 20) werde weder durch Chlorbaryumlösung, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoff verändert; ebensowenig erleide dieselbe bei der Übersättigung mit Kalkwasser und darauf folgendem Erwärmen eine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure. Die Anwesenheit von Weinsäure würde sich in der Bernsteinsäure auch durch die allmähliche Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages zu erkennen geben, wenn man die wässerige Lösung (1 : 20) mit Kaliumacetat versetzt (siehe auch unter *Liqu. Ammon. succin.*).

Versetzt man die mit wenig Wasser angeschüttelte Bernsteinsäure mit einem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und überschichtet darauf die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone bemerkbar: Salpetersäure.

Bernsteinsaure Salze, Succinate.

Die Bernsteinsäure bildet mit den meisten einwertigen Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, je nachdem zwei oder ein Atom Wasserstoff der vorhandenen beiden Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden. Mit Kalium liefert sie außerdem, entsprechend der Oxalsäure (siehe S. 514 und 515), ein übersaures Salz.

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich, die Succinate der übrigen Metalle lösen sich im kristallinischen Zustande in Wasser schwer oder gar nicht. Bei 200° erleiden die Succinate kaum eine Veränderung. Geglüht, zersetzen sie sich; je nach der Natur der Base verbleibt hierbei Carbonat, Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

Die Darstellung der Succinate entspricht im allgemeinen denen der Oxalate.

Das neutrale Kaliumsuccinat: $C^4H^4K^2O^4 + 3H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + 3H^2O$, bildet zerfließliche, rhombische Kristalle; das saure Kaliumsuccinat: $C^4H^5KO^4 + 2H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + 2H^2O$, leicht lösliche, verwitternde, säulenförmige Kristalle. Das übersaure Kaliumsuccinat: $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, kristallisiert wasserfrei und mit $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

Das neutrale Natriumsuccinat: $C^4H^4Na^2O^4 + 6H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases} + 6H^2O$, bildet leicht lösliche, luftbeständige, monokline Kristalle; das saure Natriumsuccinat: $C^4H^5NaO^4 + 3H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.ONa\\CO.OH\end{cases} + 3H^2O$, leicht lösliche, trikline Kristalle.

Das neutrale Ammoniumsuccinat: $C^4H^4(NH^4)^2O^4$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{cases}$, kristallisiert in leicht löslichen, unter Abgabe von Ammo-

niak und Bildung des sauren Ammoniumsuccinats leicht zersetzbaren, sechsseitigen Säulen; das saure Ammoniumsuccinat: $C^4H^5(NH^4)O^4$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{cases}$, in leicht löslichen, luftbeständigen, langen Säulen. Beide Ammoniumsuccinate gehen durch trockene Destillation in Succinimid: $C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH$, über. Letzteres kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in leicht löslichen, rhombischen Tafeln, die entwässert bei 125 bis 126° schmelzen und bei 287 bis 288° sieden. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das Succinimid in Tetrahydropyrrol: $C^4H^8.NH$ (Pyrrolidin), durch Glühen mit Zinkstaub in Pyrrol: $C^4H^4.NH$, über (s. dort).

Succinimidquecksilber: $(C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>N)^2Hg$, *Hydrargyrum succinimidatum*, durch Lösen von frisch gefälltem HgO in erwärmter, wässeriger Succinimidlösung bereitet, ist in 1- und 2prozentiger Lösung arzneilich empfohlen. Beim Verdunsten dieser Lösung resultiert das Succinimidquecksilber in seideglänzenden, feinen Nadeln, welche in etwa 25 Tln. Wasser und in etwa 300 Tln. Alkohol löslich sind. Gehalt an Hg 50,05 Proz.

Liquor Ammonii succinici. *Ammonium succinicum solutum, Liquor cornu cervi succinatus.* Unter diesen Bezeichnungen fand nach der *Pharm. germ. Ed. I.* eine etwa 13,5prozentige, wässerige Auflösung von neutralem Ammoniumsuccinat, der die Bestandteile von etwa $^1/_3$ Proz. ätherischen Tieröles (s. dort) beigemengt waren, arzneiliche Anwendung.

Darstellung. 32 Tle. offizineller Bernsteinsäure werden mit 32 Tln. käuflichen Ammoniumcarbonats und 1 Tl. ätherischen Tieröles innig verrieben, hierauf allmählich 256 Tle. Wasser zugefügt und das Gemisch, unter zeitweiligem Umschütteln, alsdann 24 Stunden beiseite gestellt. Sollte die so gewonnene Flüssigkeit noch nicht neutral reagieren, so neutralisiere man sie zunächst genau mit Ammoniak, filtriere sie alsdann und bewahre sie schließlich in wohl verschlossenen Gefäßen auf.

Eigenschaften. Der auf diese Weise bereitete Liquor bildet eine klare, schwach gelbliche, allmählich, infolge der eintretenden Zersetzung des beigemengten Tieröles, braun werdende, empyreumatisch riechende, salzig schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,050 bis 1,054. Bei längerer Aufbewahrung nimmt dieser Liquor allmählich schwach saure Reaktion an, indem das ursprünglich gelöste neutrale Ammoniumsuccinat, unter Ammoniakverlust, in saures Ammoniumsuccinat übergeht. Letzteres Salz verbleibt als Rückstand, wenn man den Liquor eindampft.

Prüfung. Der *Liquor ammonii succinici* sei klar und verändere kaum blaues und rotes Lackmuspapier. Erhitzt, verflüchtige er sich, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen.

Der Liquor sei frei von Schwefelsäure, von Salzsäure (zuvor ansäuern), von Salpetersäure, von Oxalsäure und von Metallen (s. Bernsteinsäure). Bei dem Überschichten mit einem gleichen Volumen Alkohol trete an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine Trübung auf: fremde Salze —.

Mit überschüssigem Kalkwasser erwärmt, zeige der Liquor keine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure —.

Versetzt man den Liquor so lange tropfenweise mit verdünnter Eisenchloridlösung, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht, so nehme die über letzterem stehende Flüssigkeit auf Zusatz eines geringen Eisenchloridüberschusses keine Rotfärbung an: Essigsäure —. Fügt man zu dieser Mischung alsdann noch etwas mehr Eisenchloridlösung und hierauf einen Überschuß von Ammoniakflüssigkeit, so scheide sich alles Eisen als basisches

Succinat und Hydroxyd aus; bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure oder Zucker würde etwas Eisen in Lösung bleiben und daher in dem ammoniakalischen Filtrate durch Schwefelammonium nachgewiesen werden können.

Calciumsuccinat: $C^4H^4CaO^4 + 3H^2O$, scheidet sich allmählich in Nadeln aus, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniumsuccinat zusammenbringt. Werden beide Lösungen heiß gemischt, so entsteht sogleich ein kristallinischer Niederschlag: $C^4H^4CaO^4 + H^2O$. Beide Salze sind im kristallinischen Zustande in Wasser nur wenig löslich: 1,424 : 100 bei 18°. Sind die beiden zur Herstellung von Calciumsuccinat benutzten Lösungen sehr verdünnt, so findet keine Abscheidung desselben statt (s. S. 523).

Baryumsuccinat: $C^4H^4BaO^4$, Strontiumsuccinat: $C^4H^4SrO^4$, Bleisuccinat: $C^4H^4PbO^4$, Zinksuccinat: $C^4H^4ZnO^4$, Kupfersuccinat: $C^4H^4CuO^4$, Quecksilberoxydulsuccinat: $C^4H^4Hg^2O^4$, Quecksilberoxydsuccinat: $C^4H^4HgO^4$[1]), Silbersuccinat: $C^4H^4Ag^2O^4$, bilden sich als mehr oder minder kristallinische, in Wasser und in Bernsteinsäurelösung nur sehr wenig, in Salpetersäure dagegen leicht lösliche Niederschläge, wenn man eine mäßig verdünnte Lösung von Alkalisuccinat mit der des betreffenden Metallsalzes zusammenbringt.

Magnesiumsuccinat: $C^4H^4MgO^4 + 4H^2O$, Nickelsuccinat: $C^4H^4NiO^4 + 4H^2O$, und Mangansuccinat: $C^4H^4MnO^4 + 4H^2O$, bereitet durch Neutralisation von Bernsteinsäure mit den betreffenden Carbonaten, bilden in Wasser lösliche Kristalle.

Basisch-Eisenoxydsuccinat scheidet sich als ein voluminöser, rot- oder zimtbraun gefärbter Niederschlag ab beim Zusammenbringen von Eisenchloridlösung mit Alkalisuccinat. Ein Teil der Bernsteinsäure wird hierbei frei gemacht, dagegen das Eisen, bei Anwendung von überschüssigem Alkalisuccinat, vollständig gefällt. Da Mangansalze unter diesen Bedingungen nicht gefällt werden, so bediente man sich bisweilen der Ammoniumsuccinatlösung, um Eisen und Mangan voneinander zu scheiden.

Aluminiumsuccinat wurde von Mayden und Smith als weißes Pulver in dem Stamme von *Orites excelsa* und von *Grevillia robusta*, zweier australischen Proteaceen, gefunden.

Links-Amidobernsteinsäure: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Links-Asparaginsäure). Diese von der Äthylenbernsteinsäure sich durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe NH^2: Amidogruppe, ableitende Säure findet sich fertig gebildet in der Zuckerrübenmelasse (Scheibler), in den Bohnen- und Kürbiskeimlingen (E. Schulze, Barbieri), im Drüsensekret von *Tritonium nodosum* (Henze) und im Fleischextrakt (Micko). Sie entsteht bei der Zersetzung der Eiweißstoffe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch Erhitzen derselben mit Brom und Wasser, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure, sowie bei der künstlichen Verdauung derselben mit Pankreas; sie wird ferner gebildet bei dem Kochen von Asparagin mit Säuren oder Basen.

Zur Darstellung werden 100 g gepulverten Asparagins mit 408 ccm Salzsäure von 12,5 Proz. HCl am Rückflußkühler allmählich zum Kochen erhitzt, hierin zwei bis drei Stunden erhalten und nach dem Abkühlen mit 200 ccm Ammoniak von 6 Proz. NH^3 versetzt. Nach mehreren Stunden scheidet sich

[1]) Quecksilberchloridlösung wird durch Alkalisuccinat nicht gefällt, wohl aber Quecksilberoxydacetat- und -nitratlösung.

die Asparaginsäure in farblosen Kriställchen aus (Schiff). Die Amidobernsteinsäure kristallisiert in farblosen, rhombischen Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser (bei 20° 1 : 166), leichter in heißem Wasser, kaum in Alkohol lösen. Sie dreht den polarisierten Lichtstrahl in wässeriger Lösung, je nach der Temperatur, schwach nach rechts oder nach links (über 75°), in alkalischer Lösung nach links, in stark salzsaurer Lösung nach rechts: $[\alpha]_D = +25{,}7°$, und verbindet sich, ähnlich wie das Glycocoll (s. S. 448), mit Säuren und mit Basen zu Salzen. Durch Barytwasser und durch Kalilauge wird die Asparaginsäure, selbst beim Kochen, nicht zersetzt. Salpetrige Säure führt sie in gewöhnliche Links-Äpfelsäure über (Asparacumsäure).

Inaktive Asparaginsäure entsteht beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Äpfelsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure auf 180 bis 200° und Kochen des Rückstandes mit Salzsäure. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Salzsäure auf 170 bis 180°, sowie bei 20stündigem Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150°. Die inaktive Asparaginsäure bildet kleine, farblose, monokline Kristalle, die sich bei 13,5° in 208 Tln. Wasser lösen. Sie ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Moleküle rechts- und linksdrehender Asparaginsäure, durch deren Vereinigung sie auch erzeugt werden kann. Erhitzt man den Monoäthyläther der inaktiven Asparaginsäure mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Gemisch von rechts- und linksdrehendem Asparagin (s. unten), aus denen sich, wie oben erörtert ist, eine rechts- und eine linksdrehende Asparaginsäure gewinnen läßt.

Die Rechts-Amidobernsteinsäure ist der Linksform sehr ähnlich, sie lenkt jedoch den polarisierten Lichtstrahl entsprechend im entgegengesetzten Sinne ab.

Links-Asparagin: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases} + H^2O$. (Asparaginsäureamid, Amidobernsteinsäureaminsäure, Asparagin, Althäin.) Das Links-Asparagin oder die Links-Amidobernsteinsäureaminsäure findet sich fertig gebildet in vielen Pflanzensäften; namentlich ist es in solchen Pflanzenteilen enthalten, die sich im Dunkeln entwickelt haben. So kommt es z. B. vor im Spargel (Vauquelin, Robiquet), in der Süßholz- (Caventou), Althee- (Bacon) und Schwarzwurzel (Gorup-Besanez), in den Runkelrüben (Dubrunfaut), in den süßen Mandeln (Portes), in jungen Laubblättern, in den im Dunkeln entwickelten Keimen der Leguminosen, in den entwickelten Leguminosenpflanzen vor der Blüte, in den Keimen des Getreides, von *Papaver, Ricinus, Cucurbita, Helianthus, Sinapis, Picea* usw. (Piria, Dessaignes, E. Schulze), in den Akazienblüten (E. Schmidt).

Nach E. Schulze ist das Asparagin der Keimpflanzen zum größten Teil nicht als ein primäres Zersetzungsprodukt der Eiweißstoffe zu betrachten, sondern verdankt erst einer weiteren Umwandlung dieser Zersetzungsprodukte seine Entstehung.

Das Links-Asparagin wird dargestellt durch wiederholtes Extrahieren von Altheewurzel mit kaltem Wasser, Eindampfen der Auszüge auf ein kleines Volum und Umkristallisieren der nach mehrwöchentlichem Stehen ausgeschiedenen Kristallkrusten aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Geeigneter noch als der Auszug der Altheewurzel ist zur Darstellung von Links-Asparagin der ausgepreßte Saft von farblosen Lupinen- oder Wickenkeimen, welche sich im Keller bis zu 50 bis 60 cm Länge entwickelt haben. Die Trockensubstanz derselben enthält bis zu 20 Proz. Asparagin. Zur Ab-

scheidung der Eiweißstoffe kocht man den Preßsaft dieser Keime auf, dampft die filtrierte Lösung zum Sirup ein und reinigt die, besonders nach Impfung mit einem Asparaginkriställchen, nach längerer Zeit ausgeschiedenen Kristalle durch Umkristallisation.

Zur Abscheidung des Asparagins aus zuvor durch Aufkochen, oder durch Bleiessig geklärten Pflanzensäften kann auch dessen Fällbarkeit durch Quecksilberoxydnitratlösung Verwendung finden. Der hierdurch entstandene Niederschlag ist auszuwaschen, durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Filtrat zur Kristallisation einzudampfen.

Künstlich wird das Asparagin, und zwar zunächst in optisch inaktiver Form, erhalten durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf inaktiven Asparaginsäureäther (s. oben), sowie von alkoholischem Ammoniak auf Monobrombernsteinsäureäther bei 105 bis 110°. Im letzteren Falle entsteht zunächst Asparaginsäureimid: $C^4H^6N^2O^2$, welches, mit Wasser auf 100° erhitzt, ebenfalls optisch inaktives Asparagin liefert. Diese optisch inaktiven Asparagine sind nicht als eine racemische Vereinigung von +- und —-Asparagin, sondern nur als ein Gemisch davon, Konglomerat (s. S. 85), zu betrachten, welches bei der Kristallisation ohne weiteres in Rechts- und Links-Asparagin zerlegt werden kann. Ein Gemisch dieser beiden Asparagine entsteht auch beim Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak auf 105 bis 110°.

Das gewöhnliche (Links-) Asparagin bildet farblose, nicht unzersetzt flüchtige, harte, rhombische, linkshemiëdrische Säulen, welche sich schwer in kaltem Wasser (bei 20° 1 : 47), kaum in Alkohol lösen. Es dreht in neutraler oder alkalischer Lösung den polarisierten Lichtstrahl nach links, in saurer Lösung nach rechts ($[\alpha]_D = +37^0\,27'$ in Salzsäure von 10 Proz.). Mit Säuren und mit Basen verbindet es sich zu Salzen. Beim Kochen mit Wasser erweist sich das Asparagin sehr beständig, beim Kochen mit Säuren oder Ätzalkalien wird ihm die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entzogen, unter gleichzeitiger Bildung von Links-Asparaginsäure. Salpetrige Säure erzeugt Links-Äpfelsäure. Durch Gärung mit faulem Käse entsteht Ammoniumsuccinat. Kupferhydroxyd wird beim Kochen von Asparaginlösung mit lasurblauer Farbe aufgelöst; beim Erkalten scheidet sich ein blauer Niederschlag von Asparaginkupfer: $(C^4H^7N^2O^3)^2Cu$, aus.

Rechts-Asparagin. Ein in neutraler und in alkalischer Lösung rechtsdrehendes Asparagin findet sich neben dem gewöhnlichen, linksdrehenden Asparagin in den Wickenkeimen (Piutti). Das rechtsdrehende Asparagin besitzt süßen Geschmack, während das linksdrehende geschmacklos ist. Dasselbe bildet rhombische, rechtshemiëdrische Säulen. Salpetrige Säure führt es in Rechts-Äpfelsäure über.

Inaktives Asparagin wird durch Einwirkung von Ammoniak auf einen Asparaginsäureäther erhalten, welcher durch Reduktion der Oximido-Oxalessigsäure entsteht und bei 165° schmilzt (s. dort). Dieses Asparagin kristallisiert in triklinen Tafeln. Demselben scheint die Formel I., dem Rechts- und Links-Asparagin die Formel II. zuzukommen (s. auch Oxalessigäther):

I. $CH(NH^2)—CO.NH^2$ / $CH^2—CO.OH$

II. $CH(NH^2)—CO.OH$ / $CH^2—CO.NH^2$

Das Links-Asparagin fand zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Asparagin-Quecksilber: $(C^4H^7N^2O^3)^2Hg$, ist in wässeriger, 1 Proz. HgO enthaltender Lösung arzneilich empfohlen. Frisch gefälltes, aus 0,9 g $HgCl^2$ bereitetes Quecksilberoxyd wird durch Schütteln in einer

Lösung von 1 g Links-Asparagin in 5 g Wasser aufgelöst, diese Flüssigkeit mit Wasser zu 72 g verdünnt und filtriert.

Diamidobernsteinsäure: $HO.OC—CH.NH^2—CH.NH^2—CO.OH$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibrombernsteinsäure bei 100° erhalten, bildet ein weißes, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Kristallpulver.

II. **Äthylidenbernsteinsäure:** $CH^3—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$. (Isobernsteinsäure.)

Die mit der gewöhnlichen oder der Äthylenbernsteinsäure isomere Äthylidenbernsteinsäure entsteht, wie S. 519 erörtert, bei dem Kochen von α-Cyanpropionsäure mit Kalilauge. Sie wird ferner gebildet durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Malonsäureäther (s. S. 506).

Die Isobernsteinsäure bildet farblose, in 1,6 Tln. Wasser lösliche Kristalle, die schon unter 100° sublimieren, bei 134° schmelzen und bei 150° in Kohlensäureanhydrid und Propionsäure zerfallen. Die Alkalisalze derselben werden durch Eisenchloridlösung nicht gefällt.

Amidoisobernsteinsäure: $CH^3—C(NH^2)<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, Isoasparaginsäure, bildet durchsichtige, farblose, prismatische Kristalle, welche sich bei 16° 1 : 42 in Wasser lösen. Die Lösung ist optisch inaktiv. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht CO^2 und α-Alanin. Die Isoasparaginsäure entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit wässeriger Blausäure und Ammoniak und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser.

Amidoisobernsteinsäureaminsäure: $CH^3—C(NH^2)<\begin{matrix}CO.NH^2\\CO.OH\end{matrix}$, Isoasparagin, bildet hexagonale, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliche Kristalle, deren Lösung optisch inaktiv ist.

Brenzweinsäuren: $C^5H^8O^4$ oder $C^3H^6\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$. (Pyroweinsäuren.) Die vier der Theorie nach möglichen Brenzweinsäuren sind sämtlich bekannt.

I. Normale Brenzweinsäure: $CH^2<\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Glutarsäure),

kommt in den Waschwässern der rohen Schafwolle vor (Buisine), sowie im Rübensaft (Lippmann). Sie entsteht bei dem Kochen von normalem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge, bei der Reduktion der Oxyglutarsäure mittels Jodwasserstoff, neben anderen Säuren bei der Oxydation der Stearinsäure, Sebacinsäure und Ölsäure mit Salpetersäure, bei der Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd und bei verschiedenen anderen Reaktionen. Klinorhombische, bei 97° schmelzende, bei 299° unzersetzt siedende Blättchen, die sich bei 14° in 1,2 Tln. Wasser lösen.

Rechts-Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$ (normale Amidobrenzweinsäure), findet sich in der Rübenzuckermelasse (Scheibler), sowie in den Wicken- und Kürbiskeimlingen (E. Schulze, Barbieri). Sie kommt in der Natur als ein häufiger Begleiter der Asparaginsäure vor und entsteht auch neben derselben bei der Spaltung der Eiweißstoffe mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Farblose, in Wasser schwer lösliche (1 : 100), bei 202° schmelzende, rhombische Pyramiden. Verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Die neutralen Salzlösungen sind linksdrehend, die sauren Lösungen sowie die wässerige Lösung der freien Säure: $[\alpha]_D^{21} = +10{,}2°$, $p = 2$, rechtsdrehend. Eine inaktive Glutaminsäure resultiert beim Erhitzen der Rechts-

Glutaminsäure oder des Eiweißstoffes Conglutin mit Barytwasser auf 150 bis 160°. Letztere Glutaminsäure wird durch *Penicillium glaucum* in eine in saurer Lösung linksdrehende Modifikation übergeführt. Die Benzoylverbindung der inaktiven Glutaminsäure läßt sich mit Hilfe ihres Strychninsalzes in +- und —-Glutaminsäure spalten (E. Fischer). Beim Erhitzen auf 180 bis 190° geht die Glutaminsäure in die in großen Prismen kristallisierende, bei 182,5° schmelzende Pyroglutaminsäure: $C^5H^7NO^3$, und bei noch stärkerem Erhitzen in Pyrrol: $C^4H^4.NH$, über. Durch Fäulnis wird die Glutaminsäure in N.-Buttersäure verwandelt (Neuberg).

Das dem Asparagin entsprechende, in farblosen Nadeln kristallisierende Amid der Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases}$, Glutamin, findet sich in der Rübenzuckermelasse, in den Kürbiskeimlingen, in den Wickenkeimlingen, in den Knollen von *Stachys tuberifera* und in vielen anderen Pflanzen (E. Schulze). Das Glutamin löst sich 1 : 25 in Wasser. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv, die schwefelsaure Lösung ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +5{,}8^0$ bis $+8{,}2^0$. Durch Quecksilberoxydnitrat wird es, ähnlich dem Asparagin, gefällt.

II. Gewöhnliche Brenzweinsäure: $CH^3—CH<\begin{matrix}CO—OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Methylbernsteinsäure), entsteht durch langsame trockene Destillation der mit dem gleichen Gewicht Bimssteinpulver gemengten Weinsäure oder durch Erhitzen derselben mit konzentrierter Salzsäure auf 180°. Sie wird ferner gebildet beim Kochen von gewöhnlichem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge; bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Brenzcitronensäuren (s. dort), bei dem Schmelzen von Gummigutti mit Atzkali (H. Hlasiwetz, Barth) usw. Zur Reinigung der Brenzweinsäure kann das schwer lösliche saure Kaliumsalz oder das Calciumsalz derselben dienen. Kleine, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, farblose, bei 112° schmelzende Kristalle, die bei höherer Temperatur in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid: $C^5H^6O^3$, eine bei 245° siedende Flüssigkeit, zerfallen. In wässeriger Lösung zerfällt die Brenzweinsäure, bei Gegenwart von etwas Urannitrat, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in CO^2 und Normal-Buttersäure. Durch Überführung in das saure Strychninsalz läßt sich die Brenzweinsäure in optisch aktive Säuren: $[\alpha]_D = \pm 9{,}89^0$, zerlegen (Ladenburg).

Methylasparagin, Amidobrenzweinsäureamid:

$$CH^3—C(NH^2)<\begin{matrix}CO.NH^2\\CH^2—CO.OH\end{matrix} + H^2O,$$

durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak auf 110° erhalten, bildet glasglänzende, süßlich schmeckende, rhombische Tafeln; Schmelzp. 255°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Methylasparaginsäure; seideglänzende Nadeln (Piutti).

III. Äthylmalonsäure: $CH^3—CH^2—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + H^2O$, entsteht durch Zersetzung von α-Cyanbuttersäure mit Kalilauge, sowie durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Malonsäureäther (s. S. 506). Vierseitige, leicht lösliche, wasserfrei bei 115,5° schmelzende, rhombische Prismen, die gegen 160° in CO^2 und Buttersäure zerfallen.

IV. Dimethylmalonsäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, wird erhalten bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure (Koenigs) und des Fenchons (Gardner) mit HNO^3, sowie der Filixsäure mit verdünnter $KMnO^4$-Lösung (Daccomo). Synthetisch wird sie gewonnen durch Kochen von Cyanisobuttersäure mit Kalilauge, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriummalonsäureäther (s. S. 506). Leicht lösliche, vierseitige Prismen, welche bei 192 bis 193° schmelzen, unter Zersetzung in CO^2 und Isobuttersäure.

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, mit Ausnahme der Roccellsäure, bei der Oxydation der Fette und der kohlenstoffreicheren Fettsäuren mittels Salpetersäure. Die Trennung der hierbei auftretenden verschiedenen Produkte geschieht durch fraktionierte Kristallisation aus Äther, worin die kohlenstoffärmeren Dicarbonsäuren schwerer löslich sind als die kohlenstoffreicheren, oder aus siedendem Wasser, bei welchem das Lösungsvermögen umgekehrt wie bei dem Äther ist.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Isomeren dieser Säuren, besonders der kohlenstoffreichen, sind meist nur wenige Vertreter bekannt.

Adipinsäuren. Von der Formel $C^4H^8(CO.OH)^2$ existieren der Theorie nach neun, welche sämtlich bekannt sind.

I. Adipinsäure: $\begin{matrix} CH^2—CH^2—CO.OH \\ | \\ CH^2—CH^2—CO.OH \end{matrix}$, entsteht neben Bernsteinsäure beim Kochen von Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in heißem Wasser leicht lösliches Säuregemisch gebildet ist (Arppe), beim Schmelzen von Methyltropinsäure mit Kalihydrat (Willstätter), sowie beim Erhitzen von β-Jodpropionsäure (s. S. 506) mit pulverförmigem Silber auf 150°. Leicht wird die Adipinsäure durch Oxydation von käuflichem Pimelinketon (s. S. 532) erhalten. 20 g davon werden mit 40 g Soda in 250 ccm Wasser gelöst und diese Lösung unter immerwährendem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 64,4 g $KMnO^4$ in 2 Litern Wasser versetzt. Nach der Entfärbung wird filtriert, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure versetzt (Rosenlew).

Glasglänzende, in Äther (1 : 165) und in kaltem Wasser (1 : 70) schwer lösliche, in heißem Wasser und in Alkohol leicht lösliche, bei 149 bis 151° schmelzende Blätter. Die Adipinsäure destilliert unzersetzt bei 265°. Durch trockene Destillation von adipinsaurem Calcium resultiert pfefferminzartig riechendes, bei 130° siedendes Cyklopentanon oder Adipinketon: $C^4H^8.CO$ (s. S. 206). Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. führt letzteres in Glutarsäure über. Natrium verwandelt das Adipinketon in wässerig-ätherischer Lösung in Pentamethylenalkohol: $C^4H^8—CH.OH$, vom Siedep. 139°. Aus letzterem läßt sich durch Überführung in das Jodid, $C^4H^8—CHJ$, und darauffolgende Reduktion desselben mit Zink und Salzsäure, Pentamethylen: C^5H^{10} (s. S. 159), gewinnen.

II. Die aus der α-Brompropionsäure mittels Silber und durch verschiedene andere Reaktionen darstellbare Adipinsäure, die symmetrische Dimethylbernsteinsäure: $\begin{matrix} CH^3—CH—CO.OH \\ | \\ CH^3—CH—CO.OH \end{matrix}$, ist in zwei alloisomeren inaktiven Formen bekannt, deren Isomerie vielleicht eine ähnliche Erklärung findet wie die der Traubensäure und inaktiven Weinsäure (s. S. 56). Die in 97 Tln. Wasser lösliche Para- oder fumaroide Form bildet Prismen, die im reinen Zustande bei 209° schmelzen; die in 3,3 Tln. Wasser lösliche Anti- oder maleïnode Form kristallisiert in Prismen, die bei 129° schmelzen.

III. Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure: $\begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ | \\ C(CH^3)^2—CO.OH \end{matrix}$ entsteht in geringer Menge bei der Oxydation des Copaivaöles (Levy, Engländer), sowie bei der Oxydation des Jonons, der β-Campholensäure, der Isolauronsäure usw. Schmelzp. 140°.

IV. α-Methylglutarsäure: $CH^2<\begin{matrix} CH^2—CO.OH, \\ CH(CH^3)—CO.OH, \end{matrix}$ schmilzt bei 78°.

V. β-Methylglutarsäure: $CH^3.CH<\begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}$ schmilzt bei 86°.

VI. Äthyl-Bernsteinsäure: $C^2H^5.CH{<}\begin{matrix}CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, schmilzt bei 98°.

VII. Methyläthyl-Malonsäure: $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, schmilzt bei 118°.

VIII. Propylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, schmilzt bei 96°.

IX. Isopropylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, schmilzt bei 87°.

Zu den zahlreichen Säuren der Formel $C^5H^{10}(CO.OH)^2$ gehören:

Normal-Pimelinsäure: $CH^2{<}\begin{matrix}CH^2—CH^2—CO.OH\\CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, welche neben anderen Säuren bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure, durch Oxydation des Suberons: $C^7H^{12}O$ (s. unten), mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (Schorlemmer, Dale), beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali (Hlasiwetz), durch Erhitzen der Hydrochelidonsäure mit HJ und rotem Phosphor auf 200° (Volhard), sowie durch Einwirkung von Natrium auf Salicylsäure in heißer amylalkoholischer Lösung gebildet wird (Einhorn). Auch aus 1,5-Dichlorpentan, welches durch Einwirkung von PCl^5 auf Benzoylpiperidin entsteht, läßt sich Pimelinsäure durch Überführung desselben mit KCN in das Cyanid und Kochen des letzteren mit Kalilauge erhalten (v. Braun). Rhombische Prismen, die bei 105° schmelzen und sich in 25 Tln. Wasser bei 15° lösen. Durch trockene Destillation des Calciumsalzes entsteht das bei 152 bis 155° siedende Cyklohexanon oder Pimelinketon: $C^5H^{10}.CO$; letzteres findet sich im Holzteeröl (Looft). Durch Oxydation mit $KMnO^4$ oder HNO^3 geht dasselbe in Adipinsäure über (s. S. 531).

β-Methyladipinsäure: $\begin{matrix}CH^2—CH^2—CO.OH\\CH(CH^3)—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, entsteht bei der Oxydation von Menthon, Citronellal, Citronellsäure, Pulegon, Isopulegon (s. dort) mit verdünnter $KMnO^4$-Lösung. Schmelzp. 84,5°.

Korksäure: $C^6H^{12}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$ (Suberinsäure), entsteht bei anhaltendem Kochen von Korksubstanz (Brugnatelli), Fettsäuren und Fetten mit konzentrierter Salpetersäure. Zur Darstellung läßt man zu drei Teilen siedender Salpetersäure von 1,25 spez. Gew., die sich in einer geräumigen Retorte befinden, sehr langsam einen Teil Ricinusöl zufließen. Nach beendeter Einwirkung wird die gebildete Önanthsäure mit Wasserdämpfen abdestilliert, die rückständige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz abgegossen und zur Kristallisation beiseite gestellt. Es scheidet sich ein Gemisch von Korksäure und Azelaïnsäure aus, die nach dem Trocknen durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen Äther, worin die Azelaïnsäure leicht, die Korksäure schwer löslich ist, und schließliches Umkristallisieren aus heißem Wasser zu trennen sind. Azelaïnsäure und Korksäure lassen sich auch durch Kristallisation ihrer Magnesiumsalze aus Wasser, wobei zunächst das der Azelaïnsäure ausgeschieden wird, trennen (Hell). Farblose Nadeln oder Tafeln, die wenig in kaltem Wasser (0,142 : 100) und in Äther (0,8 : 100), leicht in Alkohol löslich sind, bei 140° schmelzen und beim Erhitzen mit überschüssigem Barythydrat normales Hexan: C^6H^{14}, liefern. Bei der trockenen Destillation des korksauren Calciums entsteht Cykloheptanon oder Suberon: $C^6H^{12}.CO$, eine farblose, ketonartige, nach Pfefferminz riechende, bei 180° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation mit Salpetersäure in Normal-Pimelinsäure übergeht. Das Suberon kann, entsprechend der Umwandlung des Adipinketons in Pentamethylen, s. S. 531, in Heptamethylen: C^7H^{14} (siehe S. 159), übergeführt werden.

Isomere, bei 97°, bezüglich bei 190 bis 192° schmelzende Korksäuren entstehen bei der Einwirkung von fein verteiltem Silber auf Bromisobutter-

säure; weitere Isomere werden gebildet bei der entsprechenden Behandlung der Bromnormalbuttersäure.

Azelaïnsäure: $C^7H^{14}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Lepargylsäure), entsteht bei der Oxydation des Ricinusöles (s. Korksäure) und anderer Fette, sowie des Schellacks (durch $KMnO^4$ in alkalischer Lösung). Glänzende Blätter oder Nadeln, die in Wasser von 15° 1 : 700, in Äther von 15° 2,68 : 100 löslich sind, bei 106° schmelzen und, mit überschüssigem Ätzbaryt erhitzt, neben sehr wenig Azelaon: $C^7H^{14}.CO$, Siedep. 90° bei 23 mm Druck, normales Heptan, C^7H^{16}, liefern.

Sebacinsäure: $C^8H^{16}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Ipomsäure), wird gebildet beim Kochen von Jalapenharz (Mayer), Walrat und Stearinsäure mit Salpetersäure (Arppe). Am leichtesten wird sie durch trockene Destillation der Ölsäure, sowie durch Erhitzen von Ricinusöl mit Ätznatron erhalten. Man läßt 100 g Ricinusöl mit 200 ccm Natronlauge von 40 Proz. einige Stunden bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet denselben rasch und erhitzt ihn in einem eisernen Gefäße, solange das Gemisch noch nach Octylalkohol riecht. Hierauf schüttet man die Masse, sobald sie anfängt sich zu bräunen, in 3 Liter heißes Wasser, fällt die Lösung mit Salzsäure und kristallisiert die abgeschiedene Säure aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol um (Witt). Glänzende, bei 133° schmelzende Blätter, die bei 100° sich in 50, bei 17° in 1000 Tln. Wasser lösen. Leicht löslich in Alkohol und in Äther. Zerfällt beim Glühen mit Ätzbaryt in CO^2 und Octan: C^8H^{18}.

Georetinsäure: $C^{10}H^{20}(CO.OH)^2$, soll in der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weißenfels vorkommen (Brückner). Farblose Nadeln.

Brassylsäure: $C^{11}H^{22}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, bildet farblose, bei 112° schmelzende Schuppen. Sie entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure und Erucasäure. Leicht löslich in Alkohol und in Äther (Haussknecht, Fileti).

Thapsiasäure: $C^{14}H^{28}(CO.OH)^2$, ist in der Wurzel von *Thapsia garganica* enthalten (Canzoneri). Das durch Äther aus dieser Wurzel extrahierte Harz wird in kalter, konzentrierter wässeriger Kalilauge gelöst, das nach 24 Stunden ausgeschiedene thapsiasaure Kalium mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende, bei 123 bis 124° schmelzende Schuppen.

Roccellsäure: $C^{15}H^{30}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, kommt frei in *Roccella tinctoria* und *R. fuciformis* (Heeren) vor und kann daraus durch Ammoniak extrahiert werden. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 132° schmelzende Prismen. Leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Synthetisch aus Malonsäureäther (s. S. 506) sind von kohlenstoffreicheren zweibasischen Säuren dargestellt:

Dioctylmalonsäure: $(C^8H^{17})^2C(CO.OH)^2$, Schmelzpunkt 75°; Cetylmalonsäure: $C^{16}H^{33}.CH(CO.OH)^2$, Schmelzpunkt 122°; Dicetylmalonsäure: $(C^{16}H^{33})^2C(CO.OH)^2$, Schmelzpunkt 87°.

Japansäure: $C^{19}H^{38}(CO.OH)^2$ nach Schaal, $C^{20}H^{40}(CO.OH)^2$ nach Geitel, v. d. Want, findet sich in kleiner Menge als Glycerid in dem Japantalg (s. dort). Dieselbe bleibt zurück bei der Destillation der aus dem Japantalg abgeschiedenen freien Säuren im luftverdünnten Raume. Sie kristallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Blättchen, die bei 117,5° schmelzen. Die Japan-

säure scheint im Japanwachs von geringen Mengen kohlenstoffärmerer Homologen begleitet zu sein.

Eine Säure $C^{23}H^{46}(CO.OH)^2$ entsteht beim Erhitzen des in dem Carnaubawachs enthaltenen Glycols, $C^{25}H^{52}O^2$, mit Natronkalk auf 250°; kristallinische Flocken. Schmelzpunkt 102,5° (Stürcke).

3. Dreibasische Säuren: $C^nH^{2n-1}(CO.OH)^3$.

Von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-1}(CO.OH)^3$ ist bis jetzt nur eine in der Natur direkt vorkommende Säure bekannt, die Tricarballylsäure oder Glyceryltricarbonsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$. Dieselbe ist aufzufassen als Propan: C^3H^8, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Carboxyl: $CO.OH$, ersetzt sind.

Synthetisch sind dreibasische Säuren aus dem Natriummalonsäureäther durch Einwirkung von halogensubstituierten Fettsäuren in größerer Zahl dargestellt, z. B. die nur als Äther bekannte Methenyltricarbonsäure: $CH(CO.OH)^3$, durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther: $Cl.CO.OC^2H^5$, auf Natriummalonsäureäther: $CHNa(CO.O.C^2H^5)^2$, entstehend; die Äthenyltricarbonsäure: $\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\ |\\ CH(CO.OH)^2\end{matrix}$, als Äthyläther, aus Chloressigsäure- und Natriummalonsäureäther entstehend:

$$\underset{\text{Chloressigsäureäther}}{CH^2Cl—CO.OC^2H^5} + \underset{\text{Natriummalonsäureäther}}{CHNa(CO.OC^2H^5)^2}$$

$$= NaCl + CH\begin{matrix}(CO.OC^2H^5)^2\\ \diagdown\\ CH^2—CO.OC^2H^5\end{matrix}$$

bildet kleine, leicht lösliche Prismen; Schmelzpunkt 159°, dabei in CO^2 und Bernsteinsäure zerfallend. Propenyltricarbonsäure: $\begin{matrix}CH^3.CH—CO.OH\\ |\\ CH(CO.OH)^2\end{matrix}$, aus α-Brompropionsäureäther in analoger Weise dargestellt, schmilzt bei 146°, dabei in CO^2 und Brenzweinsäure zerfallend.

Die **Tricarballylsäure**: $C^6H^8O^6$ oder $C^3H^5(CO.OH)^3$, findet sich fertig gebildet im Safte der unreifen Zuckerrübe, sowie in den Niederschlägen, welche sich beim Eindampfen der Zuckerlösungen in Rübenzuckerfabriken bilden (Lippmann). Künstlich wird dieselbe erhalten durch Überführung von Glyceryltribromid oder Tribromhydrin: $C^3H^5Br^3$ (vgl. S. 296), mittels Cyankalium in Glyceryltricyanid oder Tricyanhydrin: $C^3H^5(CN)^3$, und Zersetzen des letzteren durch Kochen mit Kalilauge. Die Tricarballylsäure wird ferner gebildet durch Reduktion der Citronensäure: $C^6H^8O^7$, mittels Jodwasserstoff, durch Behandlung der Aconitsäure: $C^6H^6O^6$, mit naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam) und durch Verseifung des Propantetracarbonsäureäthers (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge:

$$C^3H^4(CO.OC^2H^5)^4 + 5\,KOH = C^3H^5(CO.OK)^3 + K^2CO^3 + 4\,C^2H^5.OH.$$

Die Tricarballylsäure bildet farblose, rhombische Prismen, welche bei 165° schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther lösen.

4. Vier- und mehrbasische Säuren.

Vier- und mehrbasische Säuren sind bisher in der Natur nicht aufgefunden worden, können aber durch Malonsäureäther- und Acetessigäthersynthesen (s. dort) künstlich dargestellt werden. Sie sind meist im freien Zustande sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig. Ihre Äther entstehen durch Einwirkung der Äther halogensubstituierter zweibasischer Säuren auf

Natriummalonsäureäther oder der Äther halogensubstituierter ein- und zweibasischer Säuren auf Natriumäthenyltricarbonsäureäther (s. oben), z. B.:

$$CHNa(CO.OC^2H^5)^2 + \begin{matrix} CHCl(CO.OC^2H^5) \\ | \\ CH^2(CO.O.C^2H^5) \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} CH(CO.OC^2H^5)^2 \\ | \\ CH(CO.OC^2H^5) \\ | \\ CH^2(CO.OC^2H^5) \end{matrix}$$

Natrium-Malonsäure-äthyläther — Chlorbernsteinsäure-äthyläther — Propantetracarbonsäureäthyläther

$$CNa\lessdot\begin{matrix}(CO.OR')^2 \\ CH^2—CO.OR'\end{matrix} + \begin{matrix} CH^2—CO.OR' \\ | \\ CHCl—CO.OR' \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} C\lessdot\begin{matrix}(CO.OR')^2 \\ CH^2—CO.OR'\end{matrix} \\ | \\ CH—CO.OR' \\ | \\ CH^2—CO.OR' \end{matrix}$$

Natrium-Äthenyltricarbonsäureäther — Chlorbernsteinsäureäther — Butanpentacarbonsäureäther

R' = einwertiges Alkoholradikal.

5. Alkoholsäuren.
(Oxysäuren.)

Mit dem Namen Alkoholsäuren bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche infolge des gleichzeitigen Vorhandenseins von Carboxylgruppen: CO.OH, und von Hydroxylgruppen: OH, sowohl den Charakter von Säuren, als auch zum Teil den von Alkoholen tragen. Es lassen sich die Alkoholsäuren daher auffassen sowohl als Kohlenwasserstoffe, in denen gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH, ersetzt sind, als auch als organische Säuren, in welchen in dem Kohlenwasserstoffrest ein Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, stattgefunden hat, z. B.:

C^2H^6 — Athan

$C^2H^4\begin{cases}OH \\ CO.OH\end{cases}$ — Milchsäure

$C^2H^3\begin{cases}CO.OH \\ OH \\ CO.OH\end{cases}$ — Apfelsäure

$CH^3—CO.OH$ — Essigsäure

$CH^2(OH)—CO—OH$ — Glycolsäure oder Oxyessigsäure

$C^2H^4\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$ — Bernsteinsäure

$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$ — Äpfelsäure oder Oxybernsteinsäure

$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH \\ CO.OH\end{cases}$ — Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure.

Entsprechend letzterer Ableitung bezeichnet man die Alkoholsäuren auch als Hydroxysäuren oder Oxysäuren, da die empirischen Formeln derselben sich von denen der entsprechenden Säuren nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoffatomen unterscheiden, z. B.:

$C^4H^6O^4$ Bernsteinsäure,
$C^4H^6O^5$ Äpfelsäure oder Oxybernsteinsäure,
$C^4H^6O^6$ Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure.

Die Basizität der Alkoholsäuren bemißt sich, wie die der organischen Säuren überhaupt, nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Da die Alkoholsäuren jedoch außer Carboxylgruppen auch

noch gleichzeitig Hydroxylgruppen enthalten, so differenziert man dieselben, entsprechend den Alkoholen (s. S. 194), auch noch nach ihrer Atomigkeit. Letztere bemißt sich, ebenso wie die der Alkohole, nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxyle: OH, wobei jedoch sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH, vorhandenen Hydroxyle — Säurehydroxylgruppen — als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen — Alkoholhydroxylgruppen — in den Alkoholsäuren fungieren, in Betracht kommen. So ist z. B. die Milchsäure als eine einbasische und zweiatomige Säure zu bezeichnen, da sie eine Carboxylgruppe: CO.OH, und zwei Hydroxylgruppen: OH, enthält, nämlich je ein Alkohol- und ein Säurehydroxyl; die Äpfelsäure als eine zweibasische und dreiatomige Säure, denn sie enthält zwei Carboxyl-: CO.OH, und drei Hydroxylgruppen: OH, nämlich ein Alkoholhydroxyl und zwei Säurehydroxyle; die Weinsäure als eine zweibasische und vieratomige Säure, da sie zwei Carboxyl- und vier Hydroxylgruppen enthält, nämlich zwei Alkoholhydroxyle und zwei Säurehydroxyle:

$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$
Milchsäure	Apfelsäure	Weinsäure
einbasisch, zweiatomig	zweibasisch, dreiatomig	zweibasisch, vieratomig.

Bei der Neutralisation der Alkoholsäuren mit Basen können auf dem Wege der Salzbildung gewöhnlich nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen: CO.OH, durch Metall ersetzt werden, nicht dagegen die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen: OH, z. B.:

$$C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,KOH = C^2H^2\begin{cases}CO.OK\\OH\\OH\\CO.OK\end{cases} + 2\,H^2O$$

Weinsäure — Weinsaures Kalium.

Die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen können in den Alkoholsäuren, entsprechend den Alkoholen, dagegen leicht durch Alkohol- oder durch Säureradikale ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + C^2H^3OCl = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases} + HCl$$

Milchsäure — Acetylchlorid — Acetylmilchsäure — Chlorwasserstoff.

Ein Ersatz der Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen durch Metall findet meist nur statt bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriummetall auf die Salze oder Äther der Alkoholsäuren, und auch hier nur schwierig und unvollständig.

α. Einbasische und zweiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^3 \text{ oder } C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Glycolsäure- oder Milchsäurereihe, Oxyfettsäuren.)

Die Alkoholsäuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O^3$, welche man nach ihren Anfangsgliedern auch als die Glycolsäure- oder Milchsäure-

reihe bezeichnet, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab durch gleichzeitigen Ersatz je eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, und durch Carboxyl: CO.OH. Die Gruppen OH und CO.OH können sowohl nur an ein Kohlenstoffatom, als auch an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein. Da sich die empirischen Formeln dieser Säurereihe von denen der Fettsäuren nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheiden, bedingt durch den Ersatz eines Wasserstoffatomes des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, so bezeichnet man dieselben auch als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren.

Je nach der Stellung, bezüglich der Bindungsweise, in welcher die Alkoholhydroxylgruppe in den Säuren der Milchsäurereihe enthalten ist, unterscheidet man, ähnlich wie bei den einatomigen Alkoholen (siehe S. 196 u. f.), zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholsäuren, z. B.:

$CH^2 . OH$	CH^3	$CH^3\ CH^3$
|	|	\ /
CH^2	$CH . OH$	$C . OH$
|	|	|
$CO . OH$	$CO . OH$	$CO . OH$
primäre	sekundäre	tertiäre

Alkoholsäure.

Diese primären, sekundären und tertiären Alkoholsäuren charakterisieren sich, ähnlich wie die primären, sekundären und tertiären einatomigen Alkohole (siehe S. 197 u. f.) durch das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern die primären, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden Alkoholsäuren zweibasische Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Glycolsäure — Oxalsäure,

die sekundären, die Gruppe CH.OH enthaltenden Alkoholsäuren CO^2 und eine einbasische Fettsäure, bezüglich intermediär deren Aldehyd, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + CO^2 + H^2O$$

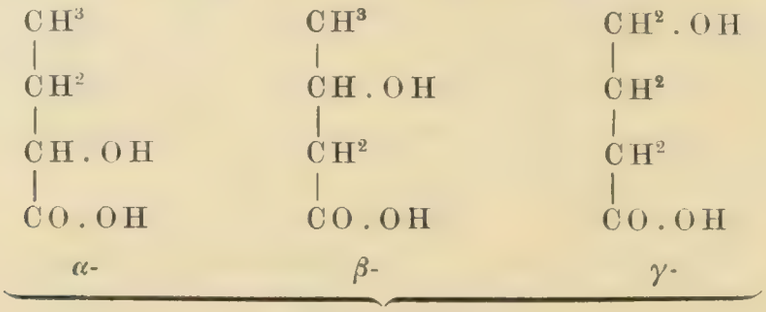
Milchsäure — Essigsäure,

die tertiären, die Gruppe C.OH enthaltenden Alkoholsäuren zunächst: CO^2 und ein Keton, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + CO^2 + H^2O$$

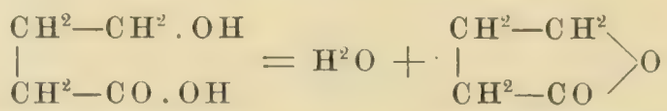
Oxyisobuttersäure — Aceton.

Die Zahl der Isomeren ist bei den kohlenstoffreicheren Gliedern der Glycolsäurereihe, bedingt durch die verschiedene Stellung der Hydroxyl- gruppe und Carboxylgruppe zueinander, eine sehr beträchtliche. Je nach der Entfernung dieser Gruppen voneinander bezeichnet man die verschiedenen Isomeren als α-, β-, γ- usw., z. B.:



Oxybuttersäure.

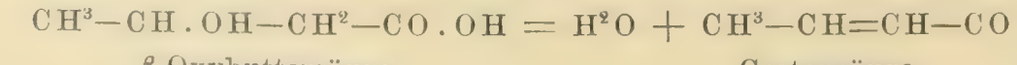
Die γ- und δ-Oxysäuren sind im freien Zustande kaum bekannt, sondern nur in ihren Salzen und Äthern, da sie bei der Abscheidung hieraus mit großer Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in innere Anhydride, γ-, bzw. δ-Lactone, übergehen, z. B.:



γ-Oxybuttersäure γ-Butyrolacton.

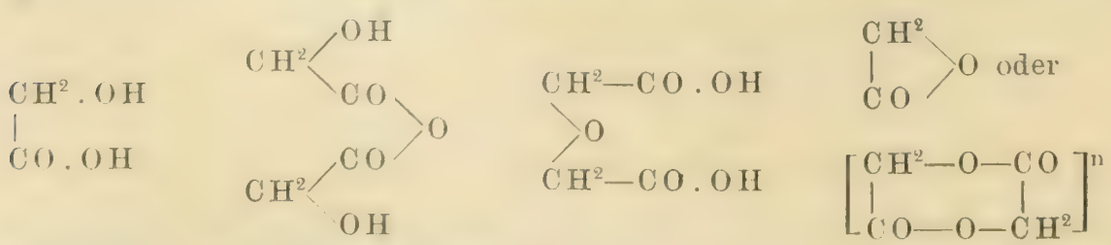
Besonders die γ-Lactone zeichnen sich durch große Beständigkeit aus, indem sie erst beim Kochen mit Wasser, und auch hier nur in geringem Umfange in die entsprechenden Oxysäuren übergehen. Bei den δ-Lactonen findet die Wasseraufnahme schon teilweise bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Kochen mit Kaliumcarbonat oder mit Ätzalkalien gehen diese Lactone in Salze der γ- und δ-Oxysäuren über. Die Lactone sind neutral reagierende, häufig flüssige, unzersetzt destillierbare Stoffe, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Aus der kalten wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate ölartig abgeschieden.

Die β-Oxysäuren gehen meist beim direkten Erhitzen, sowie beim Kochen mit Natronlauge oder Erwärmen mit Schwefelsäure, unter Wasserabspaltung, in Säuren der Acrylsäurereihe über, z. B.:



β-Oxybuttersäure Crotonsäure.

Die α-Oxysäuren liefern beim Erhitzen, unter Abspaltung von Wasser, kompliziertere, meist aus zwei Molekülen gebildete Anhydride, z. B.:



Glycolsäure Glycolsäureanhydrid Diglycolsäure Glycolid.

Vorkommen und Bildung der Säuren der Glycolsäurereihe.

Die Säuren der Glycolsäurereihe finden sich in der Natur nur spärlich im fertig gebildeten Zustande vor. Von den Darstellungsmethoden derselben auf künstlichem Wege sind die nachstehenden von größerem Interesse:

1. Durch Oxydation der Glycole, welche die primäre Alkoholgruppe $CH^2.OH$ wenigstens einmal enthalten, mittels verdünnter Salpetersäure oder durch den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Platinschwamm (Wurtz, Debus) (vgl. S. 292).

2. Durch Einführung von Hydroxyl in das Molekül der Fettsäuren. Zur Ausführung dieser sehr häufig angewendeten Methode führt man die Fettsäuren durch Einwirkung von Chlor oder von Brom zunächst in Monochlor-, bezüglich Monobromsubstitutionsprodukte über und kocht letztere alsdann mit Wasser (Fittig, Thomson), oder mit feuchtem Silberoxyd oder mit Kalilauge (Friedel), z. B.:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H^2O = \underset{\text{Glycolsäure.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + HCl$$

Die α-Halogensubstitutionsprodukte bilden hierbei α-Oxysäuren; die β-Halogensubstitutionsprodukte liefern neben β-Oxysäuren, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, zugleich auch Glieder der Acrylsäurereihe; die γ- und δ-Halogensubstitutionsprodukte gehen in γ-, bezüglich δ-Lactone über (vgl. oben).

Fettsäuren, die ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom: $\begin{matrix}-C\diagdown\\-C-CH\\-C\diagup\end{matrix}$, enthalten, werden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure direkt in Oxysäuren verwandelt (hydroxyliert) (R. Meyer), z. B.:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}CH-CO.OH} + O = \underset{\text{Oxyisobuttersäure.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}C(OH)-CO.OH}$$

3. Durch Einwirkung starker Cyanwasserstoffsäure auf Aldehyde (J. Wislicenus) und Ketone (Städeler), und Erhitzen der hierbei zunächst entstehenden Additionsprodukte mit starker Salzsäure, z. B.:

a) $\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3-CHO} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{CNH} = \underset{\text{Aldehyd-Cyanwasserstoff}}{CH^3-CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}}$

b) $\underset{\text{Aldehyd-Cyanwasserstoff}}{CH^3-CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}} + 2H^2O + HCl = \underset{\text{Milchsäure}}{CH^3-CH<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}} + NH^4Cl$

a) $\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}CO} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{CNH} = \underset{\text{Aceton-Cyanwasserstoff}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}C(OH)-CN}$

b) $\underset{\text{Aceton-Cyanwasserstoff}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}C(OH)-CN} + 2H^2O + HCl = \underset{\text{Oxyisobuttersäure.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{>}C(OH)-CO.OH} + NH^4Cl$

4. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidofettsäuren (Strecker), z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + HNO^2 = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O + 2N$$

Amidoessigsäure — Glycolsäure.

Als Amidosäuren bezeichnet man organische Säuren, in denen ein Atom Wasserstoff des Kohlenwasserstoffrestes durch die Amidogruppe oder Amingruppe: NH^2, ersetzt ist. Die Amidosäuren lassen sich auch auffassen als Oxysäuren, deren Alkoholhydroxyl durch NH^2 vertreten ist, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^2H^3(OH)\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^2H^3(NH^2)\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Glycolsäure — Amidoessigsäure — Äpfelsäure — Asparaginsäure.

Zu den Amidosäuren zählt die bereits früher beschriebene Amidoessigsäure, Amidopropionsäure, Amidovaleriansäure, Amidocapronsäure, Amidobernsteinsäure usw.

5. Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure) auf die Ketonsäuren oder deren Äther (J. Wislicenus), z. B.:

$$CH^3—CO—CO.OH + 2H = CH^3—CH.OH—CO.OH$$

Brenztraubensäure — Milchsäure.

Als Ketonsäuren bezeichnet man eine Gruppe von organischen Säuren, welche außer der Carboxylgruppe: CO.OH, noch die die Ketone kennzeichnende Carbonylgruppe: CO, enthalten. Je nach der Stellung der CO-Gruppe zur CO.OH-Gruppe unterscheidet man zwischen α-, β-, γ-Ketonsäuren (vgl. S. 538).

6. Durch Erhitzen der alkylierten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren:

$$CH^3—C(OH)<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = CO^2 + CH^3—CH(OH)—CO.OH$$

Methyltartronsäure — Milchsäure.

Diese alkylierten Tartronsäuren werden erhalten, indem man in die Malonsäure zunächst eine Alkylgruppe (R^I) einführt (siehe S. 506), dann das zweite H-Atom der CH^2-Gruppe durch Chlor ersetzt und schließlich letzteres Produkt mit Barytwasser kocht (Bischoff, Conrad):

$$CH^2<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad CHR^I<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$CClR^I<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad C(OH)R^I<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

7. Durch Einwirkung der Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale auf Oxalsäureäthyläther, bei Gegenwart von metallischem Zink, und Zersetzung des hierbei entstehenden Produktes durch Wasser oder Kalilauge (Frankland).

Von den vorstehenden Darstellungsmethoden der Oxyfettsäuren finden besonders die unter 2. und 3. angegebenen in der Praxis Verwendung.

Eigenschaften. Die Glieder der Glycolsäurereihe sind feste, kristallisierbare, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, farblose Verbindungen, welche meist ohne Zersetzung schmelzen, sich aber nicht ohne Zersetzung destillieren lassen. Erhitzt man die Säuren der Glycol-

säurereihe, so entstehen, unter Austritt von Wasser, Verbindungen verschiedener Art, je nachdem die Säure eine α-, β-, γ- oder δ-Oxysäure ist (vgl. S. 538).

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure werden die Glieder der Glycolsäurereihe in Monobromsubstitutionsprodukte der Fettsäuren, durch Jodwasserstoffsäure dagegen in Fettsäuren selbst zurückverwandelt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Milchsäure — α-Brompropionsäure

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2HJ = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2J + H^2O$$

Glycolsäure — Essigsäure.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säuren der Glycolsäurereihe werden die beiden in denselben vorhandenen Hydroxyle durch Chlor ersetzt, z. B.:

$$C^2H^4\!<\!\begin{array}{l} OH \\ CO.OH \end{array} + 2PCl^5 = C^2H^4\!<\!\begin{array}{l} Cl \\ CO.Cl \end{array} + 2POCl^3 + 2HCl$$

Milchsäure — Lactylchlorid.

Von den Säuren der Glycolsäurereihe sind isoliert:

Glycolsäure	$C^2H^4O^3$	oder	$CH^2\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Milchsäuren	$C^3H^6O^3$	„	$C^2H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxybuttersäuren . . .	$C^4H^8O^3$	„	$C^3H^6\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxyvaleriansäuren . .	$C^5H^{10}O^3$	„	$C^4H^8\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxycapronsäuren . .	$C^6H^{12}O^3$	„	$C^5H^{10}\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$

usw.

Als das kohlenstoffärmste Glied der Glycolsäurereihe kann die im freien Zustande nicht bekannte Kohlensäure: HO—CO.OH (Oxyameisensäure), angesehen werden.

Glycolsäure: $C^2H^4O^3$ oder $CH^2\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (Oxyessigsäure), findet sich fertig gebildet in den Wollwaschwässern (Buisine), im Zuckerrohrsaft (Shorey), in den unreifen Weintrauben (Erlenmeyer) und in den Blättern des wilden Weines (*Ampelopsis hederacea*) (Gorup-Besanez). Künstlich wird dieselbe erhalten, außer nach den im vorstehenden erörterten Bildungsweisen, aus Äthylenglycol, Monochloressigsäure, Amidoessigsäure und Oxalsäure (s. S. 511), durch langsame Oxydation des Äthylalkohols mittels Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur; durch Oxydation von Glycerin, von Traubenzucker und Fruchtzucker in alkalischer Lösung mit Silberoxyd; durch Oxydation des Inulins mit Salpetersäure usw.

Am einfachsten erhält man die Glycolsäure durch etwa achttägiges Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser (1 : 20) am Rückflußkühler und Eindampfen des erzielten Produktes zum Sirup.

Die Glycolsäure wird meist als dicker Sirup erhalten, welcher über Schwefelsäure allmählich zu farblosen, zerfließlichen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslichen, bei 80° schmelzenden Kristallen erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° verflüchtigt sie sich allmählich. Bei stärkerem Erhitzen werden anhydridartige Verbindungen (s. S. 538) neben wenig Paraformaldehyd gebildet. Oxydierende Agenzien verwandeln die Glycolsäure in Oxalsäure. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bilden daraus Monochlor-, bezüglich Monobromessigsäure; Jodwasserstoff erzeugt Essigsäure.

Das Glycolsäurenitril: $HO.CH^2—CN$, entsteht beim Erhitzen von Formaldehyd und Cyanwasserstoff in wässeriger Lösung auf 100°. Flüssigkeit, bei 183° unter teilweiser Zersetzung siedend, bei — 72 erstarrend (Henry).

Thioglycolsäure: $CH^2(SH)—CO.OH$ (siehe S. 444), tritt als hydrolytisches Spaltungsprodukt der Wolle und der Hornsubstanz auf (Friedmann). Ähnelt in den Reaktionen der Thiomilchsäure (s. S. 547).

Milchsäuren: $C^3H^6O^3$ oder $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$

(Oxypropionsäuren, Propanolsäuren.)

Von den Milchsäuren (Oxypropionsäuren) sind zwei Strukturisomere bekannt, welche der α- und β-Halogenpropionsäure entsprechen und daraus auch leicht durch Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd erhalten werden können:

CH^3	CH^3	CH^2J	$CH^2.OH$
|	|	|	|
$CHBr$	$CH.OH$	CH^2	CH^2
|	|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
α-Brompropionsäure	α-Oxypropionsäure	β-Jodpropionsäure	β-Oxypropionsäure.

Da die α-Oxypropionsäure die Äthylidengruppe: $CH^3—CH<$ (s. S. 186), enthält, so bezeichnet man dieselbe gewöhnlich als Äthylidenmilchsäure, die β-Oxypropionsäure, welche die Äthylengruppe: $CH^2—CH^2$, enthält, dagegen als Äthylenmilchsäure.
| |

Außer diesen beiden strukturisomeren Milchsäuren, der Äthylidenmilchsäure und der Äthylenmilchsäure, sind noch zwei weitere Milchsäuren bekannt, die jedoch nur physikalisch isomer mit der Äthylidenmilchsäure sind: Rechts-, Para- oder Fleischmilchsäure und Linksmilchsäure. Letztere Säuren haben die gleiche Konstitution wie die gewöhnliche Äthylidenmilchsäure, unterscheiden sich von letzterer, welche optisch inaktiv ist, aber dadurch, daß sie den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, bezüglich nach links ablenken (vgl. S. 56).

I. Äthylidenmilchsäuren: $CH^3—CH<^{OH}_{CO.OH}$

Molekulargewicht: 90 (*90,05 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 39,98; H: 6,72; O: 53,30.)

1. Optisch inaktive Äthylidenmilchsäure: d + l $CH^3—CH<^{OH}_{CO.OH}$

Syn.: *Acidum lacticum*, gewöhnliche Milchsäure, Gärungsmilchsäure, i-Milchsäure, r(d + l)-Milchsäure, α-Oxypropionsäure.

Geschichtliches. Die Milchsäure ist i. J. 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt worden, deren Sauerwerden früher auf eine Bildung von Essigsäure zurückgeführt wurde. Ihre Zusammensetzung stellten Mitscherlich und Liebig i. J. 1832 fest, ihre Konstitution, sowie die ihrer Isomeren, ist erst durch die Arbeiten von Strecker, Wislicenus und Erlenmeyer u. a. bekannt geworden.

Vorkommen. Die Äthylidenmilchsäure, gewöhnlich schlechtweg Milchsäure genannt, findet sich, wie es scheint, nur selten fertig gebildet im Pflanzen- und Tierorganismus vor (nach Habermann im Tausendgüldenkraut), obschon dieselbe bei der intramolekularen Atmung, wie der Zuckerrübe, der Erbsen, der Gurken, der Kartoffeln und anderer Pflanzen, gebildet wird (Stoklasa). Gewöhnlich tritt die Milchsäure nur als ein Zersetzungsprodukt des Zuckers, Inosits, Gummis, Stärkemehls und anderer organischer Stoffe auf, welches unter dem Einfluß der Gärung und Fäulnis erst gebildet wird. Auf letztere Zersetzungsprozesse ist das Vorkommen von Milchsäure zurückzuführen in dem Magensaft[1]), in der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken, in der Lohbrühe, in dem Sauerwasser der Stärkefabriken, im Weine, in den eingemachten Früchten, in den Pflanzenextrakten, im Opium, als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung (s. S. 278) usw.

Bildung. Auf künstlichem Wege wird die Milchsäure erzeugt durch Oxydation des α-Propylenglycols: $CH^3—CH(OH)—CH^2.OH$, mit verdünnter Salpetersäure; durch Kochen von α-Chlor- oder α-Brompropionsäure mit Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd (s. oben); durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Acetaldehyd (s. S. 539); durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidopropionsäure, α-Alanin (vgl. S. 539), durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure (s. S. 540); durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Rohrzucker bei 150°; durch Erhitzen von Traubenzucker oder Invertzucker mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,34 auf etwa 96°; durch Abspaltung von CO^2 aus der Isoäpfelsäure durch Erhitzen usw.

Darstellung. Die praktische Darstellung der Milchsäure geschieht fast ausschließlich durch die Milchsäuregärung (siehe S. 279) des Zuckers. Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 Litern heißen Wassers auf, läßt diese Lösung zur vollständigen Umwandlung des

[1]) Bei der Milchsäure des Magensaftes, sowie aller anderen tierischen Sekrete scheint es sich nur um Rechtsmilchsäure zu handeln.

Rohrzuckers in Invertzucker einige Tage bei mäßiger Wärme stehen, setzt alsdann 100 g alten Käse oder faules Fleisch und 1200 g käufliches Zinkoxyd zu, welche in vier Liter abgerahmter saurer Milch fein verteilt sind, und läßt die Masse unter zeitweiligem Umrühren bei einer Temperatur von 30 bis 35° stehen (vgl. S. 458). Die Gärung ist beendet, sobald die anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von milchsaurem Zink, dem etwas Mannit beigemengt ist, verwandelt hat und eine Entwickelung von Gasblasen beginnt. Die Masse wird alsdann durch Aufkochen in Lösung gebracht, filtriert und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird hierauf durch Umkristallisieren gereinigt und schließlich die heiße Lösung desselben mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelzink abfiltrierte Lösung verdampft man alsdann im Wasserbade bis zum dünnen Sirup, läßt erkalten und trennt die Milchsäure von noch beigemengtem Zinksalz und Mannit durch Extrahieren mit Äther. Die so erzielte ätherische Milchsäurelösung wird hierauf durch Destillation von Äther befreit und der Rückstand schließlich noch einige Zeit in offener Schale im Wasserbade erwärmt, bis die erkaltete Säure das spez. Gew. 1,24 besitzt — das spez. Gew. der im Handel befindlichen Milchsäure beträgt gewöhnlich nur 1,21, entsprechend einem Gehalt von 75 Proz. $C^3H^6O^3$ — (Bensch, Lautemann).

Bei der Milchsäuregärung dient als Hauptgärungserreger jedenfalls das *Bacterium acidi lactici* (s. S. 279). Die Milchsäuregärung ist jedoch nicht an diese eine Bakterienart gebunden, sondern zahlreiche andere Bakterien besitzen die gleiche Eigenschaft, wenn auch in weniger ausgiebiger Weise. Da bei der Milchsäuregärung, selbst mit rein gezüchtetem *Bacterium acidi lactici*, stets eine Entwickelung von CO^2 auftritt, so dürfte die Spaltung des Zuckers kaum glatt im Sinne der Gleichung:

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^3H^6O^3$$

verlaufen. Die sonstigen Nebenprodukte der Milchsäuregärung dürften auf die gleichzeitige fermentartige Tätigkeit anderer Bakterien zurückzuführen sein.

Nach Kiliani kann die Milchsäure mit Erfolg auch in folgender Weise dargestellt werden: 500 g Rohrzucker, 250 g Wasser, 10 ccm Schwefelsäure (3 Tle. H^2SO^4, 4 Tle. H^2O) werden drei Stunden lang auf 50° erhitzt, die Mischung dann erkalten gelassen und derselben hierauf unter Abkühlung 400 ccm Natronlauge (1 : 1) in Portionen von 50 ccm zugesetzt. Die Flüssigkeit wird alsdann auf 60 bis 70° so lange erwärmt, bis sie Fehlingsche Kupferlösung nicht mehr reduziert, hierauf abgekühlt und schließlich mit der zur Neutralisation des angewendeten Ätznatrons erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (3 Tle. H^2SO^4, 4 Tle. H^2O) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen einiger Glaubersalzkristalle beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfats, um dann nach 12- bis 24stündigem Stehen den Rest durch Alkohol von 93 Proz. zu fällen. Das Filtrat wird hierauf in zwei Hälften geteilt, die eine in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisiert, heiß filtriert und dann die zweite Hälfte sogleich zugefügt. Nach 36stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklactat gesammelt und dann, wie oben erörtert ist, weiter auf Milchsäure verarbeitet.

Zur Darstellung der technischen Milchsäure für Färbereizwecke führt man Kartoffelstärke durch Diastase in Maltose über (s. S. 215) und versetzt diese mit Reinkulturen von *Bacterium acidi lactici*, bei Gegenwart von Kreide, in Gärung.

Eigenschaften. Die Äthylidenmilchsäure war bis zum Jahre 1896 noch nicht im völlig entwässerten Zustande dargestellt worden,

da schon bei starker Konzentration ihrer wässerigen Lösung ein Teil derselben, unter Abgabe von Wasser, eine Zersetzung erleidet (s. unten). Erst 1896 ist es Krafft gelungen, die Äthylidenmilchsäure durch wiederholte Rektifikation bei 12 mm Druck in reinem Zustande zu erhalten. Sie bildet in dieser Gestalt eine hygroskopische, bei + 18° schmelzende Kristallmasse, die bei 12 mm Druck bei 119 bis 120° siedet. In möglichst konzentriertem Zustande bildet die Milchsäure eine farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende und reagierende, hygroskopische, sirupartige, optisch inaktive Flüssigkeit[1]) vom spez. Gew. 1,2485 bei 15°. Durch starke Abkühlung kann die Milchsäure nicht zum Erstarren gebracht werden.

In Wasser, Alkohol und Äther ist die Milchsäure in allen Verhältnissen löslich, dagegen löst sie sich nicht in Petroleumbenzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Gärungsmilchsäure ist als eine racemische Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Linksmilchsäure zu betrachten, da dieselbe sowohl in diese Komponenten zerlegt, als auch aus denselben regeneriert werden kann.

Führt man die inaktive Milchsäure durch Sättigung mit Strychnin in Strychninlactat über und läßt die wässerige Lösung dieses Salzes langsam verdunsten, so zerfällt dasselbe in gleiche Moleküle Rechts- und Links-Strychninlactat, von denen das Links-Strychninlactat, seiner geringeren Löslichkeit wegen, zuerst zur Ausscheidung gelangt. Auch durch Überführung der inaktiven Milchsäure in milchsaures Zink-Ammonium: $[(C^3H^5O^3)^2Zn + C^3H^5(NH^4)O^3 + 3\,H^2O]$, läßt sich dieselbe in ihre Komponenten zerlegen. Bringt man in die genügend konzentrierte Lösung dieses Salzes je ein Splitterchen der entsprechenden Verbindung der mit Hilfe der Strychninsalze dargestellten Rechts- und Links-Milchsäure, so findet eine Spaltung des inaktiven Lactats statt, infolge deren Rechts- und Links-Zinkammoniumlactat: $[(C^3H^5O^3)^2Zn + C^3H^5(NH^4)O^3 + 2\,H^2O]$, auskristallisiert. Wird die Lösung des inaktiven Zink-Ammoniumlactats mit einer geringen Menge Rechts- oder Links-Zink-Ammoniumlactat versetzt, so kristallisiert zunächst nur das dem Zusatz entsprechende, optisch aktive Lactat aus, während die Mutterlauge das entgegengesetzt drehende Lactat liefert. Durch Umkristallisieren aus Wasser gehen die optisch aktiven Zink-Ammoniumlactate in die entsprechenden optisch aktiven Zinklactate über, aus deren Lösung dann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff Rechts-, bezüglich Links-Milchsäure erhalten werden kann (Purdie, Walker).

Wird die Lösung gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Links-Zinklactat: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 2\,H^2O$, der Kristallisation überlassen, so resultiert inaktives Zinklactat: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O$, aus welchem dann durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff inaktive Milchsäure gewonnen werden kann.

Penicillium glaucum spaltet das inaktive Ammoniumlactat allmählich ebenfalls in seine Komponenten: Rechts- und Links-Ammoniumlactat. Da das Ammoniumsalz der Links-Milchsäure hierbei jedoch weiter zersetzt wird, so bleibt schließlich nur das der Rechts-Milchsäure übrig (Lewkowitsch).

---

[1]) Die Gärungsmilchsäure dreht häufig den polarisierten Lichtstrahl, infolge eines geringen Gehaltes an Rechtsmilchsäure, schwach nach rechts.

Die inaktive Milchsäure läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren, obschon mit Wasserdämpfen sich beträchtliche Mengen, teilweise unter Anhydridbildung, davon verflüchtigen. Erhitzt man dieselbe, so geht sie bei 130 bis 140°, unter Abspaltung von Wasser, mit welchem etwas Milchsäure überdestilliert, in einbasisch zweiatomige Dimilchsäure:

$$C^6H^{10}O^5 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH^3-CH.OH & CO.OH \\ | & | \\ CO.O- & -CH-CH^3 \end{matrix}$$

(Dilactylsäure, Milchsäure-Lactyläther), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

Letztere Verbindung entsteht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sirupförmige Milchsäure über Schwefelsäure aufbewahrt, und zwar noch ehe die Milchsäure vollkommen entwässert ist. Aus diesem Verhalten findet der Umstand eine Erklärung, daß die Milchsäure nur schwierig im reinen, vollkommen entwässerten Zustande dargestellt werden kann (s. S. 544).

Die Dimilchsäure bildet eine gelbliche, amorphe, in der Wärme zähe Masse, welche in Alkohol und in Äther leicht löslich ist, sich aber kaum in kaltem Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser oder Ätzalkalien geht sie wieder in Milchsäure über. Erhitzt man die Dimilchsäure oder die Milchsäure selbst über 150°, so geht sie unter weiterer Wasserabgabe in Lactid:

$$C^6H^8O^4 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH^3-CH-O-CO \\ | \quad\quad | \\ CO-O-CH-CH^3 \end{matrix}$$

(Milchsäureanhydrid), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^8O^4 + 2\,H^2O.$$

Das Lactid bildet in Wasser unlösliche, rhombische Tafeln, welche bei 128° schmelzen und bei 255° sieden.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt die Milchsäure mit blasser Flamme, unter Zurücklassung einer geringen Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Milchsäure in der Kälte in jedem Verhältnis, ohne Zersetzung; letztere tritt, unter Schwärzung, erst beim Erwärmen ein. Mäßig verdünnte Schwefelsäure (3 Tle. Wasser, 1 Tl. Schwefelsäure) spaltet die Milchsäure bei 120 bis 130° in Acetaldehyd und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH^3-CH\begin{matrix}OH \\ \diagdown \\ CO.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H-CO.OH}$$

Konzentrierteste Salpetersäure oder ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure führt die Milchsäure in Salpetersäure-Milchsäure: $CH^3-CH<^{O(NO^2)}_{CO.OH}$ (Nitromilchsäure), über, eine ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die Milchsäure in α-Brompropionsäure: $CH^3—CHBr—CO.OH$, verwandelt (s. S. 541). Jodwasserstoffsäure führt sie in Propionsäure über. Phosphorpentachlorid erzeugt aus Milchsäure Lactylchlorid: $CH^3—CHCl—CO.Cl$ (α-Chlorpropionylchlorid), welches durch Wasser in α-Chlorpropionsäure: $CH^3—CHCl—CO.OH$, umgewandelt wird (s. S. 453).

Bei der Einwirkung oxydierender Agenzien zerfällt die Milchsäure jedenfalls zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure (s. oben), Verbindungen, welche ihrerseits dann eine weitere Umwandlung in Essigsäure, bezüglich CO^2 und H^2O erleiden. Im letzteren Sinne wirkt z. B. Chromsäure auf Milchsäure ein, während beim Vermischen derselben mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat sich in der Wärme ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht. Milchsaures Calcium wird durch Kaliumpermanganat in der Kälte zunächst in brenztraubensaures Calcium verwandelt. Chlor und Brom wirken auf wässerige Milchsäure ähnlich wie Oxydationsmittel; Halogensubstitutionsprodukte der Milchsäure werden hierbei nicht gebildet.

β-Chlormilchsäure: $CH^2Cl—CH(OH)—CO.OH$, entsteht aus Glycidsäure (s. Glycerinsäure) und rauchender Salzsäure, durch Einwirkung von Monochloracetaldehyd auf Blausäure und Salzsäure (s. S. 539), oder durch Vereinigung von Acrylsäure mit HClO. Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp. 80°. β-Brom- und β-Jodmilchsäure entstehen in ähnlicher Weise. Prismen, bei 90°, bezüglich 85° schmelzend.

Trichlormilchsäure: $CCl^3—CH(OH)—CO.OH$, entsteht durch Digestion von Chloralcyanhydrat mit rauchender Salzsäure (s. S. 355). Farblose, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 115° schmelzende Prismen. Durch ätzende Alkalien wird sie in Chloroform und Ameisensäure, durch Barytwasser in Dichloressigsäure übergeführt. Tribrommilchsäure: $CBr^3—CH(OH)—CO.OH$, aus Bromal in ähnlicher Weise darstellbar, bildet farblose, bei 142° schmelzende Kristalle.

α-Thiomilchsäure: $CH^3—CH(SH)—CO.OH$, tritt als hydrolytisches Spaltungsprodukt der Hornsubstanz auf (Suter). Künstlich wird dieselbe erhalten durch Einwirkung von KSH-Lösung auf das Natriumsalz der α-Chlorpropionsäure und beim längeren Kochen einer mit H^2S gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. Öliges, unangenehm riechendes, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum, welches in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Eisenchloridlösung ruft vorübergehend eine blaue, Kupfersulfatlösung eine violette Färbung hervor. Durch Einwirkung von Benzylchlorid, bei Gegenwart von Natronlauge, geht die Thiomilchsäure in Benzylthiomilchsäure: $CH^3—CH(S.C^7H^7)—CO.OH$ über, farblose, bei 73° schmelzende Nadeln.

β-Amidomilchsäure: $CH^2(NH^2)—CH(OH)—CO.OH$ (Isoserin), entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β-Chlormilchsäure bei 120°. Monokline, 1 : 65 in Wasser lösliche Prismen (s. S. 456).

Durch Einwirkung von Bakterien geht die Milchsäure, am glattesten, wenn sie an Calcium gebunden ist, in Buttersäure über, unter Entwickelung von CO^2 und H (s. S. 458). Durch Spaltpilze wird das milchsaure Calcium in propionsaures und essigsaures Salz verwandelt.

Anwendung. Die Milchsäure dient in einer Lösung von 75 Proz., sowie in Gestalt einiger ihrer Salze zu arzneilichen Zwecken. Technisch

findet dieselbe als Beize in der Färberei und Gerberei, sowie in der Gärungstechnik Verwendung.

Erkennung. Die Milchsäure zeichnet sich durch keine besonders charakteristischen Reaktionen aus; zum Nachweise kleiner Mengen derselben dienen daher gewöhnlich die charakteristischen Formen, welche das Calcium- und Zinksalz unter dem Mikroskop zeigen, oder man führt die Milchsäure in Acetaldehyd bzw. in Jodoform über.

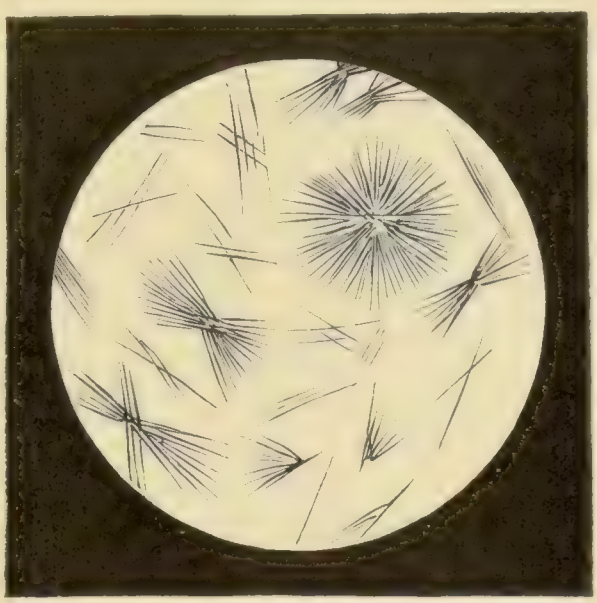
Von anderen Säuren unterscheidet sich die Milchsäure durch die sirupartige Form, die vollständige Geruchlosigkeit, die leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und die Entwickelung von Acetaldehydgeruch beim vorsichtigen Vermischen derselben, nach dem Erwärmen, mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000). Bleiacetatlösung verursacht, selbst auf Zusatz von Ammoniak, keine Fällung — Unterschied von Äpfelsäure, Glycolsäure usw. Durch Bleiessig und alkoholisches Ammoniak wird die Milchsäure gefällt. Verdünnte Eisenchloridlösung verursacht ebenfalls, auch bei Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, keine Fällung, sondern nur eine Rotfärbung (die aktiven Milchsäuren und die Hydracrylsäure geben die gleiche Reaktion). Kocht man die mit Eisenchlorid versetzte, mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Milchsäurelösung, so färbt sie sich zunächst noch intensiver rotbraun und scheidet alsdann Eisenhydroxyd ab. Gipswasser, Kalkwasser und Chlorcalciumlösung erzeugen in der Lösung der Milchsäure und in der ihrer Salze, weder in der Kälte noch beim Kochen, eine Fällung.

Nachweis der inaktiven Milchsäure. Das zu untersuchende Material werde mit Wasser ausgezogen, diese Lösung nach dem Filtrieren und dem Zusatz von etwas Natriumcarbonat auf ein sehr kleines Volum eingedampft, die restierende Flüssigkeit mit Phosphorsäure stark sauer gemacht und mit großen Mengen Äther wiederholt ausgeschüttelt oder zweckmäßiger mit Äther in einem Perforator (s. Ausmittelung der Alkaloide) erschöpft. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand werde mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen filtriert und das Filtrat zum Sirup eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde hierauf mit heißem Alkohol extrahiert, die Lösung filtriert, zur Trockne verdampft und der Rückstand (*R*) abermals mit wenig heißem, starkem Alkohol ausgezogen. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde alsdann nach der Filtration, zur Ausscheidung des milchsauren Calciums, einige Tage beiseite gestellt. Ist in dem zu prüfenden Material so wenig Milchsäure vorhanden, daß sich keine Kristalle ausscheiden, so dampfe man die Lösung abermals zum Sirup ein, vermische diesen mit starkem Alkohol, filtriere von dem Ausgeschiedenen ab und versetze die klare Flüssigkeit in einem verschließbaren Gefäße nach und nach mit kleinen Mengen Äther. Das gelöste milchsaure Calcium scheidet sich hierdurch, selbst wenn es auch nur in Spuren vorhanden ist, aus und kann alsdann unter dem Mikroskop an seinen charakteristischen Formen (Fig. 42) — zarte, zu Büscheln oder Rosetten gruppierte Nadeln — erkannt werden. Sicher dürfte der Nachweis der Milchsäure jedoch erst dann erbracht sein, wenn es gelungen ist, das milchsaure Calcium: $(C^3H^5O^3)^2Ca + 5\,H^2O$, in solcher Menge zu gewinnen, daß es möglich ist, davon eine quantitative Bestimmung des Wasser- und Calciumgehaltes

auszuführen. Zur weiteren Bestätigung ist dieses Calciumsalz in das Zinksalz: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O$, überzuführen, indem man daraus die Milchsäure durch Digestion mit Phosphorsäure und erneutes Ausschütteln mit Äther wieder abscheidet, den Äther abdestilliert, den Rückstand mit Wasser und Zinkcarbonat erwärmt und das Filtrat im Exsikkator verdunsten läßt. Vgl. auch Rechts-Milchsäure S. 557.

Zum qualitativen Nachweis der Milchsäure können folgende Reaktionen dienen: Die aus dem Calciumlactat, welches nach obigen Angaben gewonnen ist, durch Ansäuern mit Phosphorsäure und Ausschütteln mit Äther isolierte freie Milchsäure werde im ätherfreien Zustande

Fig. 42.



a) zu 5 bis 10 ccm einer Lösung von 2 Tropfen *Liquor ferri sesquichlorati* und 2 Tropfen starker Salzsäure in 100 ccm Wasser zugesetzt: starke Gelbfärbung (Berg). Man vergleiche die eintretende Färbung mit der, welche 5 bis 10 ccm jener als Reagens angewendeten Eisenchloridlösung zeigt;

b) zu 5 bis 10 ccm eines Gemisches aus 10 ccm Phenollösung von 4 Proz., 20 ccm Wasser und 2 g *Liquor ferri sesquichlorati* zugesetzt: Übergang der Violettfärbung in Zeisiggrün (Uffelmann). Diese Reaktion ist jedoch allein für das Vorhandensein von Milchsäure nicht beweisend, da auch Essigsäure und andere Stoffe jene Violettfärbung verschwinden lassen;

c) die wässerige Lösung des nach obigen Angaben gewonnenen Calciumlactats (1 : 100) — Rückstand *R* — werde, unter Vermeidung eines beträchtlichen Überschusses, mit einer entsprechenden Menge von Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) versetzt und bis zur Entfärbung beiseite gestellt. Nach dem Filtrieren werde hierauf die farblose Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch gemacht, alsdann mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt, bis die Färbung eben noch verschwindet, und schließlich einige Zeit beiseite gestellt: Jodoformbildung aus dem zunächst entstandenen Acetaldehyd.

Einfache und zugleich exakte Methoden zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure fehlen noch zurzeit. In deren Ermangelung führt man die nach obigen Angaben isolierte Milchsäure oder deren Calciumsalz in Acetaldehyd über, verwandelt letzteren in Jodoform und bestimmt dieses gewichts- oder maßanalytisch (s. S. 182). Zur Bildung des Acetaldehyds erhitzt man die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Milchsäurelösung in einem langsamen CO^2-Strome zum Sieden, fügt tropfenweise $KMnO^4$-Lösung (1 : 1000) zu, solange die Rotfärbung noch sofort verschwindet, und leitet die Dämpfe in gut gekühltes Wasser. Auch durch Erhitzen der Milchsäure oder des Calciumlactats mit einem Gemisch aus 3 Tln. Wasser und 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure auf 120 bis 130° im geschlossenen Rohre, oder Erwärmen des aus der Milchsäure dargestellten Silbersalzes (s. S. 557) mit alkoholischer Jodlösung läßt sich die Überführung in Acetaldehyd bewirken. Über die Überführung der Milchsäure in Kohlenoxyd durch konzentrierte Schwefelsäure und quantitative Ermittelung desselben siehe A. Partheil, Arch. d. Pharm. 1903, S. 432.

Prüfung der offizinellen Milchsäure.

Die Reinheit der offizinellen Milchsäure, welche häufig schwach rechtsdrehend ist (s. S. 545), ergibt sich zunächst durch das Äußere: die sirupartige Konsistenz und die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, letzteres auch in der Wärme. Sie löse sich klar in Wasser, Alkohol und Äther und hinterlasse nach dem Verbrennen (0,5 g) keinen wägbaren Rückstand. Die *Pharm. germ. Ed. IV* fordert ein spez. Gew. von 1,21 bis 1,22, entsprechend 75 Proz. $C^3H^6O^3$.

Die wässerige Lösung der Milchsäure (1 : 10) werde weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitratlösung: Salzsäure —, noch durch Ammoniumoxalatlösung (nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak): Calciumverbindungen —, noch durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch überschüssiges Kalkwasser, durch letzteres Reagens auch nicht beim Erwärmen: Weinsäure, Citronensäure —, verändert.

Das Vorhandensein von Essigsäure oder Buttersäure würde sich in der Milchsäure durch den Geruch, besonders beim Erwärmen, das von Mannit durch die unvollständige Löslichkeit in Äther, das von Zucker durch die Braunfärbung, welche beim Schichten über ein gleiches Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Reagenzglase innerhalb von 15 Minuten allmählich eintritt, bemerkbar machen. Zum Nachweise von Zucker in der Milchsäure kann, nach der Neutralisation derselben mit Kalilauge, auch die Fehlingsche Kupferlösung (s. Traubenzucker), welche beim Kochen damit eventuell rotes Kupferoxydul abscheiden würde, Verwendung finden.

Zur Erkennung von beigemengtem Glycerin dampfe man die Milchsäure mit überschüssigem Zinkoxyd zur Trockne ein und extrahiere den Verdampfungsrückstand mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher etwa vorhandenes Glycerin löst und nach dem Verdunsten als süß schmeckenden Sirup zurückläßt.

Behufs quantitativer Bestimmung des Gehaltes an reiner Milchsäure messe man sich 2 ccm des zu prüfenden Präparates (= 2,42 bis 2,44, je nach dem ermittelten spez. Gew.) ab, verdünne mit Wasser und titriere diese Lösung mit Normal-Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indikator); 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,090 $C^3H^6O^3$.

Nicht selten enthält die offizinelle Milchsäure etwas Dimilchsäure bzw. Milchsäureanhydrid. Zu deren Ermittelung füge man der unter obigen Bedingungen mit Normal-Kalilauge neutralisierten Milchsäure noch 5 ccm Normal-Kalilauge zu, erwärme, gut bedeckt, einige Zeit im Wasserbade und titriere den Überschuß an Normal-Kalilauge, nach dem Erkalten, durch Normal-Salzsäure zurück (bis zum Verschwinden der Rotfärbung). Die Gegenwart anhydridartiger Verbindungen bedingt alsdann einen Minderverbrauch als 5 ccm Normal-Salzsäure.

Milchsaure Salze, Lactate.

Die Milchsäure tritt in ihren Salzen — den Lactaten — als einbasische Säure auf, indem bei der Neutralisation derselben mit Carbonaten oder Hydroxyden, wie bereits S. 536 erörtert ist, nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metall ersetzt wird. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, und zwar einzelne so leicht, daß sie nur schwierig im kristallisierten Zustande erhalten werden können. Die leicht löslichen Lactate lassen sich durch Neutralisation

der Milchsäure mit den betreffenden Metallcarbonaten oder Hydroxyden erhalten, die schwerer löslichen durch Wechselwirkung der Alkali- oder Calciumlactate mit den betreffenden Metallsalzen. Diese Lactate sind, ebenso wie die gewöhnliche Milchsäure, optisch inaktiv, jedoch sind dieselben, entsprechend der Konstitution der inaktiven Milchsäure (siehe S. 545), als eine racemische Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Lactat zu betrachten.

Antimonlactat, erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Antimonoxyd in Milchsäure oder durch Wechselwirkung von Antimonsulfat und Alkalilactat, dient als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei.

Wismutlactat: $C^6H^9O^6Bi + 7\,H^2O$, vielleicht dimilchsaures Wismut: $C^6H^9O^5.BiO + 7\,H^2O$, bildet glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche, frisch bereitet, sich in Wasser 1 : 10 lösen. Bei der Aufbewahrung, noch mehr im Exsikkator, verwittern die Kristalle und verlieren hierdurch allmählich ihre Löslichkeit in Wasser. Das bei 105° getrocknete Salz ist in Wasser ganz unlöslich. Zur Darstellung dieses wasserlöslichen Wismutlactats rührt man 30 Tle. frisch gefällten Wismuthydroxyds (s. I. anorg. Tl., S. 452 und *Bismuthum benzoicum*), welches durch wiederholtes Abpressen zwischen Fließpapier möglichst von Wasser befreit ist, mit 10 Tln. Wasser an, fügt 30 Tle. Milchsäure vom spez. Gew. 1,21 zu und schüttelt bis zur vollständigen Lösung. Wird diese Lösung alsdann beiseite gestellt, so scheidet sich obiges Lactat allmählich aus. Die ausgeschiedenen Kristalle werden zunächst durch Abpressen zwischen Fließpapier, dann durch Waschen mit Alkohol und Äther von überschüssiger Milchsäure befreit. Erwärmt man 30 Tle. obigen Wismuthydroxyds mit 30 Tln. Milchsäure im Dampfbade, so erstarrt die erzielte Lösung nach etwa sechs Stunden zu einem Brei rhombischer Täfelchen: $C^6H^9O^6Bi$, die sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser kaum löslich sind (H. Telle).

Das Kaliumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}$, das Natriumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$ und das Ammoniumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONH^4\end{cases}$, sind amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen, welche aus ihrer alkoholischen Lösung durch Äther gefällt werden.

Calciumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 5\,H^2O$, wird als das direkte Produkt der Milchsäuregärung erhalten, wenn man nach dem auf S. 544 angegebenen Mengenverhältnis an Stelle von 1200 g Zinkoxyd 1500 g Calciumcarbonat anwendet. In kleineren Mengen läßt sich das Calciumlactat leicht darstellen durch Sättigung von verdünnter (1 : 5), heißer Milchsäure mit Calciumcarbonat. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in blumenkohlähnlichen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen ab, welche in 9,5 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol löst sich das Calciumlactat, so daß es sich hieraus unter Anwendung von Wärme leicht umkristallisieren läßt. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollständig. Mit freier Milchsäure verbindet sich das Calciumlactat zu einem sauren Salze:

$$\left(\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 2\,C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,H^2O\right).$$

Auch mit Einbasisch-Calciumphosphat scheint das Calciumlactat eine Doppelverbindung einzugehen. Zur Darstellung dieser arzneilich angewendeten Verbindung rühre man 20 Tle. Zweibasisch-Calciumphosphat mit wenig

Wasser an, füge 22,4 Tle. offizinelle Milchsäure zu und bewirke die Auflösung durch Umrühren und gelindes Erwärmen. Die erzielte Lösung werde alsdann bei mäßiger Wärme oder besser im Vakuum eingetrocknet. Das käufliche Calciumlactophosphat ist bisweilen nur ein Gemisch aus gleichen Teilen Calciumlactat und Zweibasisch-Calciumphosphat.

Für Calciumlactophosphat-Sirup gibt das Ergänzungsbuch zur *Pharmac. germ.* folgende Vorschrift: 10 Tle. Calciumcarbonat werden in 24 Tln. Milchsäure und 120 Tln. Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung hierauf mit 22 Tln. Phosphorsäure von 25 Proz. versetzt und die gesamte Mischung durch ein kleines Filter in 800 Tln. Zuckersirup, bereitet aus 2 Tln. Rohrzucker und 1 Tl. Wasser, filtriert und alsdann das Gesamtgewicht durch Auswaschen auf 1000 Tle. gebracht.

Das Baryumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ba + 4\,H^2O$, bildet nach langem Stehen verfilzte Nadeln. Das Bleilactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Pb$, ist nicht kristallisierbar. Das Strontiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Sr + 3\,H^2O$, ähnelt dem Calciumlactat.

Magnesiumlactat:

$$(C^3H^5O^3)^2Mg + 3\,H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Mg + 3\,H^2O.$$

Molekulargewicht: 256,4 (*256,52 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^6H^{10}O^5$: 63,14; MgO: 15,78; H^2O: 21,08.)

Syn.: *Magnesium lacticum.*

Darstellung. Ein Teil käuflicher, reiner Milchsäure werde mit der zehnfachen Menge destillierten Wassers verdünnt, diese Lösung im Wasserbade erhitzt und alsdann mit so viel Basisch-Magnesiumcarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigt. Die Lösung werde hierauf filtriert, bis zur Salzhaut im Wasserbade eingedampft und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und abermaliges Erkaltenlassen leicht eine weitere Kristallisation von Magnesiumlactat erzielt werden. Verdampft man die wässerige Lösung des Magnesiumlactats im Wasserbade direkt zur Trockne, so bleibt es als eine wasserfreie, weiße, glänzende, kristallinische Masse zurück.

Ein Teil käuflicher Milchsäure vom spez. Gew. 1,21 bis 1,22 = 75 Proz. $C^3H^6O^3$ liefert der Theorie nach 1,06 Tle. kristallisiertes Magnesiumlactat.

Eigenschaften. Das Magnesiumlactat bildet kleine, luftbeständige, leichte, prismatische Kristalle, welche häufig zu Krusten vereinigt sind. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollständig, bei höherer Temperatur findet unter Braunfärbung Zersetzung statt, bis schließlich nach dem Verglimmen der ausgeschiedenen Kohle reines Magnesiumoxyd zurückbleibt. Das Magnesiumlactat löst sich in 25 Tln. kalten und in 6 Tln. heißen Wassers zu einer neutralen, schwach bitterlich schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich zunächst durch die weiße Farbe, die kristallinische Beschaffenheit und die vollständige Löslichkeit in Wasser. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löse sich das Salz ohne Brausen, ohne Geruch und ohne Bräunung auf: Magnesium-

carbonat, Zucker usw. Die klare wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Magnesiumlactats (1 : 50) werde weder durch Baryumnitratlösung: Sulfate —, noch durch Silbernitratlösung: Chloride —, getrübt, ebensowenig werde die wässerige Lösung (1 : 50) weder durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch Bleiacetatlösung: Weinsäure, Citronensäure usw. — verändert. Über die Prüfung auf Kalksalz siehe I. anorg. Tl., S. 762.

Der Gehalt an Magnesiumoxyd betrage im Magnesiumlactat möglichst annähernd 15,78 Proz. Die Bestimmung geschieht durch vorsichtiges Glühen des mit Salpetersäure durchfeuchteten Salzes und Wägen des weißgebrannten Rückstandes.

Zinklactat: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O$ oder $\left[C^2H^4\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right]^2Zn + 3\,H^2O$.

Molekulargewicht: 297,4 (*297,56 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^6H^{10}O^5$: 54,47; ZnO: 27,35; H^2O: 18,18.)

Syn.: *Zincum lacticum.*

Darstellung. Das Zinklactat pflegt gewöhnlich direkt durch Milchsäuregärung (s. S. 544) erzeugt und alsdann nur durch Umkristallisation aus kochendem Wasser gereinigt zu werden. Auch durch Erwärmen von Basisch-Zinkcarbonat mit verdünnter Milchsäure (s. Magnesiumlactat), oder durch Wechselwirkung zwischen Calciumlactat und Chlorzink (s. Eisenlactat) kann das Zinklactat bereitet werden.

Eigenschaften. Von allen Salzen der Äthylidenmilchsäure besitzt das Zinksalz die größte Kristallisationsfähigkeit. Dasselbe kristallisiert in farblosen, luftbeständigen, wohlausgebildeten, vierseitigen, rhombischen Säulen, welche häufig zu Kristallkrusten vereinigt sind. Das Zinklactat verliert sein Kristallwasser im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° vollständig. Entwässert, läßt es sich bis auf 200° erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Letztere tritt erst bei höherer Temperatur ein, ohne daß das Salz jedoch dabei schmilzt. Das Zinklactat löst sich bei 15° in 52 Tln., bei 100° in etwa 6 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden, schwach metallisch, etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz nur wenig löslich. Aus der wässerigen Lösung des Zinklactats scheidet Schwefelwasserstoff das Zink vollständig ab.

Prüfung. Das Zinklactat bilde ungefärbte Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver, welches in 60 Tln. Wasser vollkommen löslich ist und beim Übergießen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Brausen eine farblose und geruchlose Masse liefert: Zucker, Buttersäure, Essigsäure usw.

Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Zinklactats (1 : 60) werde weder durch Baryumnitratlösung: Sulfate —, noch durch Silbernitratlösung: Chloride — getrübt, ebensowenig werde die wässerige Lösung (1 : 60) durch Bleiacetatlösung verändert: Weinsäure usw. —; Schwefelwasserstoff verursache nur eine rein weiße Fällung, ebenso Ammoniumcarbonat. Der durch Ammoniumcarbonat erzeugte Niederschlag löse sich in einem Überschusse des Fällungsmittels vollständig wieder auf: fremde Metalle, Calciumsalz —, und erleide die so erzielte ammoniakalische Lösung auf Zusatz von wenig Natriumphosphat, auch nach längerem Stehen, keine Abscheidung: Magnesiumsalz —.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage im Zinklactat möglichst annähernd 27,35 Proz. Über die Bestimmung desselben siehe Magnesiumlactat.

Das Cadmiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Cd$, kristallisiert in wasserfreien Nadeln; das Nickellactat, das Kobaltlactat und das Manganlactat kristallisieren, entsprechend dem Zinklactat, mit 3 Mol. Kristallwasser.

Eisenoxydullactat:

$(C^3H^5O^3)^2Fe + 3\,H^2O$ oder $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Fe + 3\,H^2O$.

Molekulargewicht: 287,9 (*288,03 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^6H^{10}O^5$: 56,27; FeO: 24,96; H^2O: 18,77.)

Ferrum lacticum oxydulatum, Ferrolactat, Eisenlactat.

Geschichtliches. Das Eisenoxydullactat ist durch Gélis und Conté im Jahre 1840 in den Arzneischatz eingeführt und später von Engelhardt und Maddrell (1847), welche sich mit dem Studium der äthylidenmilchsauren Salze überhaupt eingehend beschäftigten, näher untersucht worden.

Die Bereitung des Eisenoxydullactats kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen, z. B. indem man Zucker unter Zusatz von Eisenfeile in Milchsäuregärung versetzt, ferner durch Lösen von Eisenfeile in erwärmter, verdünnter Milchsäure, sowie durch Wechselwirkung von Ammonium-, Natrium-, Calcium- oder Baryumlactat und Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung.

Darstellung. Die Darstellung des Eisenoxydullactats geschieht gewöhnlich nur in chemischen Fabriken. Zu diesem Zwecke reinigt man zunächst das bei der Milchsäuregärung, unter Anwendung von Calciumcarbonat, entstehende Calciumlactat, indem man die zu einem Brei erstarrte Masse zunächst abpreßt und alsdann den Preßrückstand durch Umkristallisation aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalkmilch, weiter von Beimengungen befreit. Die nach Verlauf einiger Tage aus der genügend konzentrierten Lösung angeschossenen Kristalle können hierauf, nach dem Abtropfen, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Abpressen, leicht durch abermalige Umkristallisation in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden. Die Umwandlung des auf diese Weise gewonnenen Calciumlactats in Ferrolactat geschieht in konzentrierter wässeriger Lösung durch Eisenchlorür. Zu diesem Behufe löst man das Calciumlactat in der vierfachen Menge kochenden Wassers, versetzt diese Lösung mit einer äquivalenten Menge frisch bereiteter, offizineller Eisenchlorürlösung — auf 100 Tle. Calciumlactat 181,8 Tle. Eisenchlorürlösung vom spez. Gew. 1,226 bis 1,230 — und stellt das Gemisch gut bedeckt zwei bis drei Tage an einen kühlen Ort:

$$\underbrace{\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Ca + 5\,H^2O\right]}_{\text{Calciumlactat}\ (308{,}1)} + \underbrace{FeCl^2}_{(126{,}9)}$$

$$= \underbrace{\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Fe + 3\,H^2O\right]}_{\text{Eisenoxydullactat}\ (287{,}9).} + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

Durch die geringe Menge freier Salzsäure, welche in der offizinellen Eisenchlorürlösung enthalten ist, wird etwas Milchsäure in Freiheit gesetzt, deren Anwesenheit die Kristallisation des Ferrolactats begünstigt. Findet keine Vermehrung der abgeschiedenen Kristalle mehr statt, so trennt man

dieselben von der Mutterlauge, zerreibt sie zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums mit etwas Alkohol, preßt sie ab und trocknet sie, nach Wiederholung letzterer Operation, möglichst rasch bei mäßiger, 50° nicht erreichender Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Alkohol eine neue Kristallisation von Ferrolactat erzeugt werden.

Eigenschaften. Das Eisenoxydullactat bildet grünlich-weiße, nadelförmige, meist zu Krusten vereinigte Kristalle, oder ein grünlich-weißes, kristallinisches Pulver. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in etwa 40 Tln., bei 100° in etwa 12 Tln. Wasser zu einer grünlichen, sauer reagierenden, süßlich-eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Ferrolactat nicht löslich.

Die grünliche Farbe der wässerigen Lösung des Ferrolactats geht, unter Bildung von Ferrilactat, sehr schnell in Gelb und bei längerem Stehen an der Luft in Braun über, ohne daß jedoch hierbei die Abscheidung eines Niederschlages eintritt. Letztere erfolgt erst bei anhaltendem Kochen. Auch beim Eindampfen erleidet die wässerige Lösung des Ferrolactats eine Veränderung, indem ein hygroskopischer, gelbgrüner, in Wasser ziemlich leicht löslicher Rückstand verbleibt, welcher aus einem Gemenge des Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzes der Milchsäure mit freier Milchsäure, in mehr oder minder verändertem Zustande, besteht.

Kalilauge und Ammoniak scheiden aus der Lösung des Eisenoxydullactats grünliches Eisenhydroxydul ab; Schwefelwasserstoff bewirkt eine Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen, ohne jedoch alles Eisen zu fällen.

Das trockene Eisenoxydullactat erleidet an der Luft keine Veränderung; auch bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure findet keine Abgabe von Kristallwasser statt. Letzteres entweicht jedoch vollständig im Vakuum, oder wenn das Salz bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wird. Bei 50 bis 60° färbt sich an der Luft das Eisenoxydullactat, unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser, braun. Erhält man es längere Zeit auf dieser Temperatur, so wird es zuletzt beinahe schwarz gefärbt und löst sich alsdann, infolge der Bildung von Eisenoxydlactat, leicht in Wasser und auch in Alkohol auf. Steigert man die Temperatur beim Trocknen des längere Zeit auf 60° erhitzten Salzes auf 120°, so findet Zersetzung der Milchsäure, unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches, statt.

Prüfung. Das Eisenoxydullactat bilde grünlich-weiße, schwach eigenartig riechende Kristalle oder ein ebensolches kristallinisches Pulver, welches sich in geschlossener, mit Wasser fast ganz angefüllter Flasche beim Schütteln (1 : 50) mit grünlicher oder grünlich-gelber, nicht aber gelber oder brauner Farbe, vollständig löst. Die so erzielte klare Lösung des Salzes erleide durch Bleiacetatlösung keine Trübung: schwefelsaures, salzsaures, äpfelsaures, citronensaures Salz.

Ein beträchtlicher Gehalt an Eisenoxydsalz gibt sich schon durch die gelbliche Farbe des Präparates und seiner wässerigen Lösung zu erkennen. Derselbe wird ferner angezeigt durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und gegen Ferrocyankalium: die gesättigte wässerige Lösung des Ferrolactats

erleide nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nur eine sehr geringe weißliche Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, durch Ferrocyankaliumlösung nur eine schwache Blaufärbung.

Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Ferrolactats (1 : 50) erleide durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur sehr geringe Trübungen: Chloride, Sulfate.

Schüttelt man eine Probe des zerriebenen Präparates mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, so mache sich weder ein Aufbrausen, noch eine Braunfärbung, selbst nach längerem Stehen, bemerkbar: Zucker, Gummi usw. Die Gegenwart letzterer Beimischungen kann auch in der Weise nachgewiesen werden, daß man 20 ccm der wässerigen Ferrolactatlösung (1 : 50) mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang kocht, diese Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge übersättigt, hierauf filtriert und das Filtrat mit Fehlingscher Kupferlösung erhitzt: Abscheidung von rotem Kupferoxydul.

Das Eisenoxydullactat enthalte eine Eisenmenge, welche 27,75 Proz. Fe^2O^3 entspricht. Zur Bestimmung des Eisengehaltes durchfeuchte man etwa 1 g (genau gewogen) Ferrolactat mit Salpetersäure, verdunste letztere auf einer kleinen Flamme, glühe, bis alle Kohle verbrannt ist, und wäge den aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand nach dem Erkalten. Das so erhaltene, möglichst annähernd 27,8 Proz. betragende Eisenoxyd gebe nach dem Zerreiben an kochendes Wasser nichts ab: Alkalisalz —. Der heiße wässerige Auszug desselben besitze daher weder alkalische Reaktion, noch hinterlasse er einen Rückstand beim Verdampfen.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Eisengehaltes löse man etwa 0,5 g (genau gewogen) Ferrolactat unter Erwärmen in 10 ccm Salzsäure von 25 Proz., oxydiere vollständig durch Zusatz von etwas Kaliumchlorat, entferne hierauf das überschüssige Chlor sorgfältig durch Erwärmen, füge nach dem Erkalten 1 g Jodkalium zu und titriere das ausgeschiedene Jod, nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. I. anorg. Tl., S. 819); 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,005 59 g Fe oder 0,007 99 g Fe^2O^3.

Zur Prüfung auf Calcium- und Magnesiumsalz koche man das durch Glühen des Ferrolactats erhaltene, mit heißem Wasser extrahierte Eisenoxyd mit verdünnter Essigsäure aus, filtriere die Lösung, mache sie mit Ammoniak alkalisch und füge Ammoniumoxalatlösung zu. Es trete hierbei, auch nach längerer Zeit, nur eine sehr geringe Trübung ein. Etwa vorhandenes Magnesiumsalz kann in der eventuell abermals filtrierten Flüssigkeit leicht durch Natriumphosphat nachgewiesen werden.

Aluminiumlactat: $Al(C^3H^5O^3)^3$. Getrocknetes reines Aluminiumhydroxyd ist in Milchsäure kaum löslich. Durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumlactat und Aluminiumsulfat resultiert eine Lösung, welche beim Verdunsten Krusten von farblosen Kristallen liefert.

Kupferlactat: $\left[C^2H^4\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right]^2Cu + 2H^2O$, durch Lösen von Basisch-Kupfercarbonat in Milchsäure bereitet, bildet blaue, in 6 Tln. kalten Wassers lösliche Prismen.

Quecksilberoxydullactat: $\left[C^2H^4\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right]^2Hg^2 + 2H^2O$, scheidet sich in schwer löslichen, leicht zersetzbaren rötlichen Rosetten ab beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Natriumlactat und Quecksilberoxydulnitrat. Quecksilberoxydlactat, *Hydrargyrum lacticum*: $\left[C^2H^4\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right]^2Hg$, bildet farblose, nadelförmige Kristalle. Zur Darstellung desselben erwärmt

man 1 : 10 verdünnte Milchsäure zunächst $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade zur Zersetzung der darin enthaltenen Anhydride, sättigt dann, nach dem Erkalten, mit gelbem Quecksilberoxyd und läßt die filtrierte Lösung schließlich über Schwefelsäure verdunsten. Beim Kochen wird die wässerige Lösung des Mercurilactats, unter Bildung von Mercurolactat, Acetaldehyd und CO^2, zersetzt (M. Guerbet).

Silberlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OAg\end{cases} + H^2O$, bereitet durch Kochen von Silbercarbonat mit verdünnter Milchsäure, bildet weiße, nadelförmige Kristalle, welche sich 1 : 20 in Wasser, kaum in kaltem, leicht in heißem Alkohol lösen; dasselbe ist unter der Bezeichnung „Actol" als Antisepticum empfohlen. Beim Erwärmen mit alkoholischer Jodlösung zersetzt es sich unter Abspaltung von Acetaldehyd.

2. Rechts-Äthylidenmilchsäure: $CH^3—CH<^{OH}_{CO.OH}$

Paramilchsäure, Fleischmilchsäure, Rechts-Milchsäure.

Diese Säure findet sich in verschiedenen tierischen Sekreten und Organen, z. B. in der Galle (Strecker), im Blute (Gaglio), im Harn bei akuter Leberatrophie, bei Osteomalacie, nach Phosphorintoxikation und bei Trichinosis (Schultzen); in der Milz, in der Leber, im Glaskörper des Auges, in den Lymphdrüsen, in pathologischen Transsudaten, besonders aber in der Fleischflüssigkeit (Liebig). Sie entsteht bei der Gärung des Traubenzuckers durch den *Micrococcus acidi paralactici* (Nencki, Sieber), sowie durch mehrwöchentliches Stehenlassen der wässerigen Lösung des inaktiven Ammoniumlactats mit *Penicillium glaucum* (Lewkowitsch) (s. S. 545). Die Paramilchsäure, welche sich häufig auch in kleiner Menge in der gewöhnlichen Gärungsmilchsäure findet, bildet in reinem Zustande strahlig gruppierte, bei 25,5° schmelzende Prismen (Jungfleisch); infolge ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften zeigt sie jedoch gewöhnlich, ähnlich wie die inaktive Milchsäure, nur sirupartige Beschaffenheit. Die wässerige Lösung der Paramilchsäure dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts: $[\alpha]_D = +2{,}61°$ (1,5 : 100). Die Lösung ihrer Salze ist linksdrehend. Zur Darstellung der Paramilchsäure dient meist das Fleischextrakt.

Zur Isolierung und zum Nachweise der Paramilchsäure kocht man die betreffenden Materialien, nötigenfalls nach vorhergegangenem Eintrocknen mit etwas Natriumcarbonat, wiederholt mit Alkohol aus, destilliert hierauf den Alkohol vollständig ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und filtriert, zur Entfernung von Fett usw., durch ein feuchtes Filter. Die klare Flüssigkeit wird alsdann bis zum Sirup eingedampft, letzterer mit Phosphorsäure stark angesäuert und hierauf sehr oft mit größeren Mengen reinen Äthers ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des geklärten Äthers verbleibende Rückstand wird mit Barytwasser neutralisiert, diese Lösung filtriert, auf ein kleines Volum eingedunstet und das Baryumlactat mit absolutem Alkohol ausgefällt. Nach dem Absetzen ist das Lactat zu sammeln, mit absolutem Alkohol auszuwaschen, zu trocknen, hierauf mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure zu digerieren und die Mischung schließlich von neuem mit viel reinem Äther auszuschütteln. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Milchsäure ist endlich durch Digestion mit Wasser und Zinkcarbonat in Zinklactat überzuführen, die Lösung desselben im Exsikkator zu verdunsten und die erzielten Kristalle zu analysieren: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 2H^2O$.

Die Paramilchsäure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich; beim Erhitzen liefert sie optisch inaktive Dilactylsäure und optisch inaktives Lactid,

die ihrerseits durch Kochen mit Wasser in gewöhnliche, optisch inaktive Äthylidenmilchsäure übergehen. Die Rechts-Milchsäure zeigt das gleiche chemische Verhalten und liefert dieselben Reaktionen wie die inaktive Milchsäure.

Das paramilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Zn + 2H^2O$, kristallisiert in glänzenden Prismen, die sich in 17,5 Tln. Wasser von 15° zu einer linksdrehenden Flüssigkeit lösen: $[\alpha]_D = -13{,}35^0$ (0,51 : 100). In Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Das paramilchsaure Calcium: $(C^3H^5O^3)^2Ca + 4H^2O$, löst sich in 12,4 Tln. Wasser von 15°, noch leichter in siedendem Wasser und heißem Alkohol.

3. Links-Äthylidenmilchsäure: $CH^3—CH<\begin{matrix}OH\\CO.OH,\end{matrix}$ Links-Milchsäure. Links-Milchsäure entsteht, neben Rechts-Milchsäure, bei der Spaltung der inaktiven Gärungsmilchsäure (s. S. 545). Sie wird ferner gebildet bei der Gärung alkalischer Lösungen von Rohr-, Milch- oder Traubenzucker oder von Glycerin durch den *Bacillus acidi laevolactici* bei 36°, sowie bei der Entwickelung verschiedener Vibrioarten in Zucker-Peptonkulturen (Schardinger). Die Links-Milchsäure bildet im reinen Zustande äußerst hygroskopische, bei 26° schmelzende prismatische Blättchen (Jungfleisch), die leicht in einen in Wasser, Alkohol und Äther löslichen Sirup übergehen, welcher beim Erhitzen optisch inaktive Dimilchsäure und optisch inaktives Lactid liefert, die ihrerseits durch Kochen mit Wasser in optisch inaktive Äthylidenmilchsäure verwandelt werden. Die wässerige Lösung der Links-Milchsäure lenkt unter gleichen Versuchsbedingungen den polarisierten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie die Rechts-Milchsäure ihn nach rechts ablenkt: $[\alpha]_D = -2{,}61^0$ (1,5 : 100). Die Lösung der Salze ist rechtsdrehend. Das links-milchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Zn + 2H^2O$, bildet kurze, in Wasser leicht lösliche Prismen: $[\alpha]_D = +12^0\,5'$ (0,51 : 100).

II. **Äthylenmilchsäure:** $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure. Die Äthylenmilchsäure scheint in der Fleischflüssigkeit und infolgedessen auch in dem Fleischextrakt nicht vorzukommen. Künstlich wird dieselbe, wie bereits oben erwähnt, erhalten durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure (Sokolow, J. Wislicenus) (s. S. 542). Die Äthylenmilchsäure entsteht ferner beim Kochen von Acrylsäure mit überschüssiger Natronlauge, bei vorsichtiger Oxydation des Trimethylenglycols, sowie aus Äthylenchlorhydrin (s. S. 294) durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure.

Die Äthylenmilchsäure dürfte in reinem Zustande auch fest und kristallisierbar sein, jedoch bildet sie infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften gewöhnlich nur einen sauren Sirup, der in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Erhitzt, liefert sie weder eine Dilactylsäure, noch ein Lactid, sondern zerfällt in Wasser und Acrylsäure — daher der Name Hydracrylsäure —:

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^2\\\|\\CH—CO.OH\end{matrix}$$

Äthylenmilchsäure — Acrylsäure.

Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure liefert die Äthylenmilchsäure Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid, Jodwasserstoffsäure führt

sie wieder in β-Jodpropionsäure über. Beim Erwärmen mit Kalilauge und Jod entsteht kein Jodoform (Unterschied von den Äthylidenmilchsäuren).

Das äthylenmilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right]^2Zn + 4H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich in einem gleichen Gewichte Wasser von 15° lösen.

Oxybuttersäuren, Butylactinsäuren: $C^3H^6(OH)—CO.OH$. Von den fünf der Theorie nach möglichen Oxybuttersäuren sind vier bekannt. Dieselben werden, ebenso wie die noch kohlenstoffreicheren Glieder der Glycolsäurereihe, künstlich nach den auf S. 539 u. f. angegebenen Methoden erzeugt.

α-Oxybuttersäure: $CH^3—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, ist eine zerfließliche, bei 44° schmelzende, kristallinische Masse, welche mit Hilfe der Brucinsalze in ihre optischen Komponenten: Rechts- und Links-Oxybuttersäure, zerlegt werden kann; β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CO.OH$, bildet einen schwer kristallisierbaren Sirup; γ-Oxybuttersäure: $CH^2(OH)—CH^2—CH^2—CO.OH$, ist eine farblose, nur wenig beständige Flüssigkeit, die leicht in ihr Anhydrid, das flüssige, bei 202° siedende Butyrolacton, übergeht. Oxyisobuttersäure: $(CH^3)^2=C(OH)—CO.OH$ (Acetonsäure), kristallisiert in langen, bei 79° schmelzenden, sublimierbaren Nadeln.

Eine linksdrehende β-Oxybuttersäure findet sich im Blut und Harn der Diabetiker (Stadelmann, E. Külz), sowie im Harn von Scharlach-, Masern-, Diphtherie- und Skorbutkranken. Farblose, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, sehr leicht lösliche, bei 49 bis 50° schmelzende Blättchen (Magnus-Levy). $[\alpha]_D = -24{,}12°$. Auch die Salze sind linksdrehend. Im Organismus geht sie anscheinend zum Teil in Acetessigsäure: $CH^3—CO—CH^2—CO.OH$, über (s. dort), welche sich daher gewöhnlich gemeinsam damit vorfindet. Auch bei vorsichtiger Oxydation mit H^2O^2 entsteht Acetessigsäure, bei weiterer Oxydation Aceton und CO^2. Zum Nachweis der β-Oxybuttersäure dampft man 200 bis 500 ccm Harn, den man zuvor mit Hefe, zur Entfernung des Traubenzuckers, hat vergären lassen, zum dicken Sirup ein, extrahiert mit absolutem Alkohol, verdunstet den Auszug und reinigt den Rückstand durch Lösen in Äther und erneutes Verdunsten. Die restierende β-Oxybuttersäure wird dann mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, unter sorgfältiger Kühlung, destilliert. Die hierbei übergehende Crotonsäure macht sich durch die Form (farblose Blättchen), den Geruch und den Schmelzpunkt: 72°, bemerkbar (nötigenfalls nach dem Ausschütteln des Destillats mit Äther und freiwilligem Verdunstenlassen des Auszuges). Auch durch Überführung in das Zink- oder Silbersalz läßt sich die β-Oxybuttersäure identifizieren.

Oxyvaleriansäuren: $C^4H^8(OH)—CO.OH$. α-Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, bildet tafelförmige, bei 28° schmelzende Kristalle. β-Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH^2—CH(OH)—CH^2—CO.OH$, ist nur als schwer zu kristallisierender Sirup bekannt. γ-Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH.OH—CH^2—CH^2—CO.OH$, geht bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in das bei 206 bis 207° siedende, in rohem Holzessig vorkommende (Grodzki) Valerolacton: $C^5H^8O^2$, über; α-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2:CH—CH(OH)—CO.OH$; leicht lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 86°; β-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2:C(OH)—CH^2—CO.OH$, Sirup.

Oxycapronsäuren: $C^5H^{10}(OH)—CO.OH$, sind in zahlreichen Isomeren synthetisch dargestellt.

α-Oxy-Normalcapronsäure: $CH^3(CH^2)^3—CH(OH)—CO.OH$, Blätter oder Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 62°. Aktive α-Oxyisocapronsäure, Leucinsäure, aus Leucin und N^2O^3, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 73°. Inaktive α-Oxyisocapronsäure: $(CH^3)^2:CH—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, Blättchen vom Schmelzpunkt 55°.

Auch von den Oxyheptylsäuren: $C^7H^{14}O^3$, und den Oxyoctylsäuren: $C^8H^{16}O^3$, usw., sind synthetisch mehrere Isomere dargestellt. Die α-Oxyderivate der normalen Säuren schmelzen bei 60°, bezüglich 69,5°.

Oxylaurinsäure: $C^{12}H^{24}O^3$, soll bei der Spaltung der Purginsäure (aus Convolvulinol) mit Salzsäure gebildet werden. Feine, blättrige Masse (Hoehnel).

Oxypentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, als Spaltungsprodukt des Convolvulins und der Convolvulinsäure gewonnen, bildet farblose, bei 51° schmelzende Nadeln (Taverne, Hoehnel); aus Angelikawurzelöl durch Verseifung erhalten, Nadeln vom Schmelzp. 84° (Ciamician, Silber).

Oxymyristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^3$, soll sich frei im ätherischen Öle der Früchte von *Angelica Archangelica* finden (R. Müller). Glänzende Blättchen; Schmelzp. 51°.

α-Oxypalmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, bildet glänzende, bei 82 bis 83° schmelzende Schuppen. Die damit isomere Jalapinolsäure, durch Hydrolyse des falschen Jalapenharzes erhalten, schmilzt bei 67 bis 68° (Kromer), die Lanopalminsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, aus Wollfett dargestellt, bei 87 bis 88° (Darmstädter, Lifschütz). α-Oxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^3$, kristallisiert in sechsseitigen, bei 84 bis 85° schmelzenden Täfelchen; dieselbe entsteht durch Einwirkung von Ag^2O auf Brom- oder Jodstearinsäure, sowie durch Kochen der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure (siehe S. 297) gebildeten Stearinschwefelsäure mit Wasser. Aus Isoölsäure wird unter den gleichen Bedingungen eine bei 82 bis 85° schmelzende Oxystearinsäure gebildet.

Oxymargarinsäure: $C^{17}H^{34}O^3$, soll frei im Leichenwachs vorkommen (Ebert). Nadeln. Schmelzp. 81°.

Oxyarachinsäure: $C^{20}H^{40}O^3$, schmilzt bei 91 bis 92°. Eine Säure der Formel $C^{21}H^{42}O^3$ soll als zusammengesetzter Äther im Carnaubawachs vorkommen (Stürcke). Die freie Säure geht bei der Abscheidung sofort in ihr bei 103,5° schmelzendes Anhydrid über. Oxybehensäure: $C^{22}H^{44}O^3$, schmilzt bei 96 bis 97°; Oxycerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^3$, bei 86,5°. Eine aus den Cocablättern isolierte Oxycerotinsäure soll bei 82° schmelzen (O. Hesse). Oxymelissinsäure: $C^{30}H^{60}O^3$, schmilzt bei 96,5°. Eine Säure der Formel $C^{31}H^{62}O^3$, die Coccerinsäure, findet sich als zusammengesetzter Äther des Coccerylglycols (s. S. 295) im Wachse der Cochenille (Liebermann). Weißes, kristallinisches, bei 92 bis 93° schmelzendes Pulver.

β. Einbasische und dreiatomige Säuren.

$$C^nH^{2n}O^4 \text{ oder } C^nH^{2n-1}\begin{cases}(OH)^2\\ CO.OH.\end{cases}$$

Als Anfangsglied der Reihe der einbasischen und dreiatomigen Säuren, der Dioxyfettsäuren, pflegt die Dioxyessigsäure oder **Glyoxalsäure** (Glyoxylsäure), betrachtet zu werden, welcher im freien Zustande und in ihren Salzen die Formel:

$$C^2H^4O^4: \begin{matrix}CH:O\\ |\\ CO.OH\end{matrix} + H^2O \text{ oder } \begin{matrix}CH(OH)^2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$$

zukommt[1]). Dieselbe findet sich in den Zuckerrüben (Lippmann), in ganz jungen Wein-, Stachel- und Johannisbeeren, sowie in unreifen Äpfeln, Pflaumen, im Rhabarber (Brunner, Chuard) und vielleicht noch anderen Pflanzen. Auch im Harn tritt dieselbe als das Produkt des intermediären Stoffwechsels auf. Die Glyoxalsäure entsteht bei der elektrolytischen Reduktion der Oxalsäure, bei der Oxydation von Alkohol, Aldehyd oder Äthylenglycol mit Salpetersäure, sowie beim 24stündigen Erhitzen von Dichlor- oder Dibromessigsäure mit Wasser (1 : 10) auf 140°. Auch bei der Oxydation von Glycocoll, Kreatin und Kreatinin durch H^2O^2, bei Gegenwart einer geringen Menge von Ferrosulfat, wird Glyoxalsäure gebildet. Sirupdicke, nur langsam zur Kristallmasse erstarrende Flüssigkeit, welche mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Geht durch Reduktion in Glycolsäure, bezüglich in Traubensäure (durch Zinkstaub und verdünnte Essigsäure), durch Oxydation in Oxalsäure über. Gibt man der Glyoxalsäure die Formel $CH:O—CO.OH + H^2O$, so erscheint dieselbe als der einfachste Repräsentant der Aldehydsäuren, d. h. der Säuren, welche neben der Carboxylgruppe: $CO.OH$, noch die Aldehydgruppe: $CH:O$, enthalten und daher in ihren Eigenschaften sowohl den Charakter eines Aldehyds, wie auch den einer organischen Säure tragen.

Die Glyoxalsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich mit saurem Natriumsulfit zu einer kristallinischen Doppelverbindung und zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Glycolsäure und Oxalsäure. Mit Hydroxylamin verbindet sich die Glyoxalsäure, unter Austritt von H^2O, zu Oximidoessigsäure: $\begin{matrix} CH=N.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, welche in langen, farblosen, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, leicht löslichen Nadeln kristallisiert und wasserfrei bei 137 bis 138° schmilzt. Salzsaures Phenylhydrazin ruft in der wässerigen Lösung der Glyoxalsäure einen gelben Niederschlag: $C^6H^5—N^2H=CH—CO.OH$, hervor, der, aus heißem Wasser umkristallisiert, gelbe, bei 137° schmelzende Nadeln bildet. Auch mit Amidoguanidin liefert Glyoxalsäure eine kristallisierbare Verbindung, die wasserfrei bei 155° schmilzt.

Wird Glyoxalsäurelösung oder eine glyoxalsäurehaltige Flüssigkeit (Harn) mit Peptonlösung versetzt und dann mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt eine violette Zone auf. Erwärmt man 0,5 g Glyoxalsäure mit 1,1 g Resorcin und so viel absolutem Alkohol, daß gerade Lösung erfolgt, so resultiert eine dicke Flüssigkeit, deren wässerige Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak tief blau, bei weiterem Zusatz von Ammoniak scharlachrot gefärbt wird (Böttinger). Das Calciumglyoxalat: $(C^2H^3O^4)^2Ca + H^2O$, kristallisiert in harten, 1 : 140 in Wasser löslichen Prismen.

Der Gruppe der einbasischen und dreiatomigen Alkoholsäuren gehört ferner die bereits S. 300 erwähnte **Glycerinsäure**: $C^3H^6O^4$, an, welche als Dioxypropionsäure aufgefaßt werden kann:

$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ Propionsäure $\qquad$ $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ Glycerinsäure.

Die Glycerinsäure entsteht durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure, mit Brom und Wasser, mit Natronlauge und Chlorsilber, mit Mennige

[1]) Im allgemeinen sind in den einbasischen und drei- oder mehratomigen Säuren, ebenso wie in den mehratomigen Alkoholen (s. S. 291), die Hydroxylgruppen stets an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so daß an jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe gebunden ist.

und verdünnter Salpetersäure, sowie mit HgO oder $KMnO^4$ in alkalischer Lösung. Zur Darstellung wird mit einem Trichterrohr 1 Tl. Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. unter ein Gemisch von 1 Tl. Glycerin und 1 Tl. Wasser vorsichtig geschichtet und dann so lange bei gewöhnlicher Temperatur (drei bis vier Tage) stehen gelassen, bis sich die Schichten ganz vermischt haben. Hierauf dampft man zum Sirup ein, verdünnt den Rückstand mit der 20fachen Menge Wasser, neutralisiert mit Bleiweiß und etwas Bleioxyd und filtriert siedend heiß. Die von den ausgeschiedenen Kristallen abgegossene Mutterlauge ist zum wiederholten, heißen Ausziehen des Rückstandes zu verwenden. Die freie Glycerinsäure wird durch Zerlegen der heißen Lösung ihres Bleisalzes durch H^2S und Eindampfen des Filtrats erhalten (Mulder).

Dicker, schwach gelb gefärbter Sirup, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Aufbewahren scheidet sich ein kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Anhydrid $(C^3H^4O^3)^n$ aus. Über 140° erhitzt, zersetzt sie sich in Wasser, Brenztraubensäure: $CH^3—CO—CO.OH$, und Brenzweinsäure: $C^3H^6(CO.OH)^2$. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie in Oxalsäure und Milchsäure über. Die durch Oxydation des Glycerins erhaltene Glycerinsäure ist eine racemische Vereinigung von Rechts- und Linksglycerinsäure; durch Überführung in das Brucinsalz kann dieselbe in ihre Komponenten gespalten werden (Neuberg). Das glycerinsaure Ammonium wird durch *Penicillium glaucum* allmählich in linksdrehende Glycerinsäure (Lewkowitsch), das glycerinsaure Calcium durch Vergärung mit *Bacillus ethaceticus* in rechtsdrehende Glycerinsäure verwandelt (Franckland, Frew).

Glycidsäure: $CH^2—CH—CO.OH$, entspricht in der Zusammensetzung
$\quad\quad\quad

$C^3H^7—CO.OH$	$C^3H^4(OH)^3—CO.OH$
Buttersäure	Erythroglucinsäure.

Die Erythroglucinsäure entsteht in inaktiver Form als eine kristallinische, sehr zerfließliche Masse bei der Einwirkung von Salpetersäure, oder von Luft und Platinmohr auf Erythrit (s. S. 306), sowie durch Oxydation von Mannit mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung. Links-Erythroglucinsäure entsteht bei der Oxydation von Lävulose mit Quecksilberoxyd oder Bromwasser, sowie von Links-Erythrose mit Bromwasser: linksdrehend. Das Anhydrid: $C^4H^6O^4$, schmilzt bei 103°. Rechts-Erythroglucinsäure entsteht bei der Oxydation der Rechts-Erythrose: rechtsdrehend. Das Anhydrid: $C^4H^6O^4$, schmilzt bei 104°. Eine Trioxybuttersäure wird auch bei der Oxydation der Eichengerbsäure, des Tannins und der Gallussäure mit verdünnter Salpetersäure gebildet.

Trioxystearinsäure und Isotrioxystearinsäure: $C^{18}H^{33}(OH)^3O^2$, sollen nach Hazura und Grützner bei der Oxydation der flüssigen Säuren des Ricinusöles mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung entstehen. Schwer lösliche, bei 140 bis 142°, bzw. bei 110 bis 111° schmelzende Nadeln.

δ. Einbasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n}O^6$,

sind im freien Zustande kaum bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen leicht in Anhydride, Lactone, und Wasser gespalten werden.

Links-Arabonsäure: $C^4H^5\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$, Tetraoxyvaleriansäure, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Rechts-Arabinoselösung. Geht rasch in das schwer kristallisierbare, bei 97 bis 98° schmelzende, linksdrehende Anhydrid $C^5H^8O^5$: $[\alpha]_D = -73{,}9°$, über. Wird wässerige Arabonsäurelösung mit Pyridin auf 130° erhitzt, so geht sie zum Teil in die damit stereoisomere Ribonsäure über. Das Ribonsäureanhydrid: $C^5H^8O^5$, bildet lange, bei 72 bis 76° schmelzende, schwach linksdrehende Prismen. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht dieses Anhydrid zunächst in die sirupartige, mit der Arabinose isomere Ribose: $C^5H^{10}O^5$, und bei weiterer Reduktion in Adonit: $C^5H^{12}O^5$, über (s. S. 307).

Rechts-Arabonsäure: $C^4H^5(OH)^4CO.OH$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Links-Arabinoselösung. Das rechtsdrehende Anhydrid: $C^5H^8O^5$: $[\alpha]_D = +73{,}73°$, schmilzt bei 97 bis 98°. Das racemische Arabonsäureanhydrid: $[+C^5H^8O^5, -C^5H^8O^5]$, schmilzt bei 115°.

Isomer mit Arabonsäure ist ferner die sirupartige, rechtsdrehende Xylonsäure, welche durch Oxydation von Xylose mit Brom und Wasser entsteht. Wird die Xylonsäure mit Pyridin erhitzt, so geht sie in die damit isomere Lyxonsäure über, deren Lacton bei 113° schmilzt.

Saccharinsäure: $C^5H^7\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$, geht im freien Zustande in ihr Anhydrid, das Saccharin: $C^6H^{10}O^5$, über. Zur Darstellung des Saccharins versetzt man eine Lösung von 1 kg invertiertem Rohrzucker in 9 Liter Wasser mit 100 g gepulvertem $Ca(OH)^2$ und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g $Ca(OH)^2$. Hierauf läßt man die Mischung gut verschlossen, unter zeitweiligem Umschütteln, so lange stehen, bis dieselbe Fehlingsche Kupferlösung nur noch schwach reduziert (ein bis zwei Monate). Dann wird filtriert, das Filtrat mit CO^2 behandelt und der Rest des gelösten Kalks durch Oxalsäure gefällt. Die Lösung wird hierauf bis zum dünnen Sirup eingedampft und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die Kristalle sind zu pressen und aus heißem Wasser umzukristallisieren. Ausbeute 10 Proz.

(Kiliani). Auch durch längeres Kochen von Invertzucker mit Kalkmilch wird Saccharin gebildet.

Farblose, rhombische, bitter schmeckende Prismen, die sich in 7 bis 8 Tln. Wasser lösen. Schmelzpunkt 161°. Fast ohne Zersetzung flüchtig. Liefert mit Basen die Salze der Saccharinsäure. Mit HJ und Phosphor auf 200° erhitzt, entsteht Methyl-Propyl-Essigsäure (s. S. 471). Salpetersäure erzeugt Saccharonsäure (s. unten). Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 93{,}8^0$.

Isosaccharin: $C^6H^{10}O^5$, entsteht aus Milchzucker, Maltose und Oxycellulosen durch Einwirkung von $Ca(OH)^2$, entsprechend dem Saccharin aus Invertzucker. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das schwer lösliche isosaccharinsaure Calcium aus (Kiliani). Das Isosaccharin bildet monokline, leicht lösliche Kristalle. Schmelzpunkt 96°. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 63^0$. HJ und Phosphor erzeugen Methyl-Propyl-Essigsäure, Salpetersäure erzeugt sirupartige Dioxypropenyltricarbonsäure: $C^3H^3\begin{cases}(OH)^2\\(CO.OH)^3\end{cases}$.

Metasaccharin: $C^6H^{10}O^5$. Metasaccharinsaures Calcium entsteht in kleiner Menge neben isosaccharinsaurem Calcium (Kiliani). Es ist leicht löslich und bleibt daher in der Mutterlauge. Das Metasaccharin bildet rhombische Tafeln. Schwerer löslich als Isosaccharin. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -48{,}4^0$. Schmelzpunkt 142°. HJ und Phosphor erzeugen normale Capronsäure, Salpetersäure bildet Trioxyadipinsäure (s. dort).

Parasaccharin: $C^6H^{10}O^5$. Parasaccharinsaures Calcium entsteht neben metasaccharinsaurem Calcium bei der Einwirkung von $Ca(OH)^2$ auf Galactose. Das Parasaccharin ist ein Sirup. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Parasaccharonsäure bzw. Oxycitronensäure (s. dort).

Ein weiteres Isomeres der Saccharine ist das Anhydrid $C^6H^{10}O^5$ (Lacton) der im freien Zustande nicht bekannten Isodulcitsäure: $C^6H^{12}O^6$ (Rhamnonsäure). Dieses Isodulcitsäurelacton entsteht bei der Oxydation des Isodulcits mit Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ag^2O. Feine, bei 150° schmelzende Nadeln, linksdrehend: $[\alpha]_D = -39^0$. Durch Erhitzen mit Pyridin auf 150° geht die Rhamnonsäure zum Teil in die damit isomere Isorhamnonsäure über, deren Anhydrid, $C^6H^{10}O^5$, bei 151° schmilzt. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Isorhamnose.

Über die Digitalonsäure: $C^7H^{14}O^6$, s. Digitalin, über die Sativinsäure: $C^{18}H^{36}O^6$, s. Leinölsäure.

ε. Einbasische und sechsatomige Säuren: $C^nH^{2n}O^7$.

Dieser Gruppe von Alkoholsäuren gehört die bereits S. 312 beschriebene Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$, sowie die mit ihr isomeren, in naher Beziehung zu den Zuckerarten (s. dort) stehenden Säuren, die Gluconsäuren, die Lactonsäuren, die Arabinosecarbonsäuren und die Gulonsäuren von der Formel: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$, an. Die Isomerie dieser Säuren, welche sämtlich als Pentaoxy-Normalcapronsäuren anzusprechen sind, ist durch stereochemische Verschiedenheiten in der räumlichen Gruppierung der OH-Gruppen bedingt.

Die Rechts-Gluconsäure (Glyconsäure, Dextronsäure, Maltonsäure, Pentaoxycapronsäure) entsteht bei der Oxydation des Traubenzuckers, Rohrzuckers, Dextrins, der Stärke und Maltose, indem man die verdünnte wässerige Lösung derselben mit Chlor oder Brom sättigt, dann Ag^2O bis zur neutralen Reaktion zufügt, das gelöste Silber durch H^2S entfernt und die Säure

schließlich in das Calcium- oder Baryumsalz verwandelt. Sie bildet einen farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Sirup. Das Calciumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2H^2O$, und das Baryumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + 3H^2O$, der Gluconsäure sind leicht kristallisierbar. Bei längerer Aufbewahrung über H^2SO^4 geht die Gluconsäure zum Teil in ihr Anhydrid über, welches feine, bei 130 bis 135° schmelzende, rechtsdrehende Nadeln bildet. Durch Erhitzen mit HJ und Phosphor geht sie in Normal-Capronsäure, mit Salpetersäure in Zuckersäure über; bei der Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Bleicarbonat liefert sie Arabinose.

Eine Links-Gluconsäure entsteht beim Erhitzen von Links-Arabinosecarbonsäureanhydrid mit Chinolin auf 140°, eine inaktive Gluconsäure beim Zusammenbringen gleicher Teile Rechts- und Links-Gluconsäure.

Durch Reduktion gehen die drei isomeren Gluconsäureanhydride in +-, —-, bzw. inaktive (+-, —-) Glycose, durch Oxydation in +-, —-, bzw. (+-, —-) Zuckersäure über. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° erleiden sie zum Teil eine Umlagerung in +-, —-, bzw. (+-, —-) Mannonsäure.

Glycogensäure, welche bei der Oxydation des Glycogens entsteht, ist vielleicht mit Gluconsäure identisch.

Links-Lactonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$, Galactonsäure, entsteht aus Milchzucker, Lactose und arabischem Gummi, wie die Gluconsäure aus Traubenzucker usw. Weiße, zerfließliche Nadeln. Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung in nadelförmige, linksdrehende Kristalle des Anhydrids: $C^6H^{10}O^6$, über, welche wasserfrei bei 90 bis 92°, wasserhaltig ($+H^2O$) bei 65° schmelzen. Durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser wird die Links-Lactonsäure in die linksdrehende Talonsäure: $C^6H^{12}O^7$, verwandelt. Durch HJ und Phosphor geht sie in Normal-Capronsäure, durch HNO^3 in Schleimsäure über. Inaktive Lactonsäure entsteht bei der Reduktion von Schleimsäureanhydrid. Das inaktive Lactonsäureanhydrid: $C^6H^{10}O^6$ (+-, —-) schmilzt bei 122 bis 125°. Mit Hilfe des Strychninsalzes läßt sich die inaktive Lactonsäure in Rechts- und Links-Lactonsäure spalten.

Links-Arabinosecarbonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$ (Links-Mannonsäure), entsteht aus Arabinose durch Einwirkung konzentrierter Blausäure und Salzsäure. Geht leicht in ihr Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, welches glänzende, zwischen 145 bis 150° erweichende, linksdrehende Nadeln bildet, über. HJ und amorpher Phosphor erzeugen Normal-Capronsäure, HNO^3 bildet Metazuckersäure.

Eine Rechts-Arabinosecarbonsäure (Rechts-Mannonsäure) entsteht bei der Oxydation der Mannose mit Bromwasser (s. Gluconsäure); das entsprechende Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, bildet glänzende, bei 149 bis 153° schmelzende, rechtsdrehende Nadeln. Das Anhydrid der inaktiven Arabinosecarbonsäure entsteht beim Verdunsten der Lösung eines Gemisches der Anhydride der beiden optisch aktiven Arabinosecarbonsäuren; lange, bei 149 bis 155° schmelzende Prismen.

Die drei isomeren Mannonsäurelactone liefern bei der Reduktion zunächst +-, —-, bzw. (+-, —-) Mannose und bei weiterer Reduktion +-, —-, bzw. (+-, —-) Mannit. Bei der Oxydation entstehen +-, —-, bzw. (+, —-) Mannozuckersäuren.

Rechts-Gulonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei der Reduktion von Glycuronsäure und von Rechts-Zuckersäure mit Natriumamalgam. Ihr Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, bildet farblose, bei 181° schmelzende, rechtsdrehende Tafeln oder Prismen. Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140° geht die

Rechts-Gulonsäure in Rechts-Idonsäure, $C^5H^6(OH)^5—CO.OH$, über. Links-Gulonsäure entsteht neben Links-Idonsäure durch Einwirkung von konzentrierter Blausäure und Salzsäure auf Xylose; das entsprechende Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, kristallisiert in linksdrehenden, bei 185° schmelzenden Prismen. Das Anhydrid der inaktiven Gulonsäure, bzw. der inaktiven Idonsäure wird durch Vereinigung der beiden optisch aktiven Anhydride gebildet.

Chitonsäure: $C^5H^6(OH)^5CO.OH$, aus Glycosaminhydrochlorid mit $AgNO^2$ und darauffolgende Oxydation mit Bromwasser dargestellt, bildet einen linksdrehenden Sirup.

Homolog mit vorstehenden einbasischen und sechsatomigen Säuren ist die α-Isodulcitcarbonsäure: $C^7H^{14}O^7$, die jedoch bei ihrer Abscheidung in ihr bei 168° schmelzendes, rechtsdrehendes Anhydrid: $C^7H^{12}O^6$, übergeht. Durch Einwirkung von konzentrierter Blausäure und Salzsäure auf Isodulcit darstellbar. Beim Erhitzen der Isodulcitcarbonsäure mit Pyridin auf 155° entsteht β-Isodulcitcarbonsäure, deren Anhydrid bei 134 bis 138° schmilzt. Rechtsdrehend.

ζ. Einbasische und siebenatomige Säuren

sind aus Dextrose, Mannose, Lactose und aus Lävulose durch Einwirkung von HCN und HCl erhalten worden:

$$C^6H^{12}O^6 + HCN + 2H^2O + HCl = C^6H^{12}O^5{<}^{CO.OH}_{OH} + NH^4Cl.$$

Von diesen Säuren sind Dextrose-, Mannose- und Lactosecarbonsäure als stereoisomere Hexaoxy-Normalheptylsäuren aufzufassen.

α-Dextrosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$ oder $C^6H^7(OH)^6—CO.OH$ (Glycoheptonsäure), geht beim Eindampfen in ihr bei 145 bis 148° schmelzendes, linksdrehendes Lacton: $C^7H^{12}O^7$, über. HJ und Phosphor erzeugen Normal-Heptylsäure, Salpetersäure das bei 143° schmelzende inaktive Lacton der α-Pentaoxypimelinsäure: $C^5H^5(OH)^5(CO.OH)^2$.

Das linksdrehende Lacton der neben α-Dextrosecarbonsäure gebildeten β-Dextrosecarbonsäure schmilzt bei 151 bis 152°. Salpetersäure führt es in das rechtsdrehende, gegen 177° schmelzende Lacton der β-Pentaoxypimelinsäure über.

Mannosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$ (Mannoheptonsäure), ist als Lacton: $C^7H^{12}O^7$, in einer rechtsdrehenden (aus Links-Mannose), Schmelzp. 153 bis 155°, einer linksdrehenden (aus Rechts-Mannose), Schmelzp. 148 bis 150°, und einer inaktiven Modifikation (aus inaktiver Mannose), Schmelzp. 85°, bekannt.

Lactosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$, schmilzt als solche bei 145°. Rechtsdrehend. Das Lacton schmilzt bei 150°.

Lävulosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$, geht leicht in ein bei 126 bis 130° schmelzendes, rechtsdrehendes Lacton: $C^7H^{12}O^7$, über. HJ und Phosphor erzeugen Methyl-Butylessigsäure: $C^7H^{14}O^2$.

η. Zweibasische und dreiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^5 \text{ oder } C^nH^{2n-1}(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Äpfelsäurereihe, Oxydicarbonsäuren.)

Die Säuren der Äpfelsäurereihe sind aufzufassen als die Oxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (s. S. 507), von denen sie sich in der empirischen Formel nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheiden, und aus welchen sie sich auch leicht durch Ersatz

eines Wasserstoffatomes des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, darstellen lassen. Zu letzterem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von Brom in Monobromsubstitutionsprodukte und führt letztere dann durch Kochen mit Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Oxysäuren über (Kekulé) z. B.:

a) $C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,Br = C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + HBr$

Bernsteinsäure — Monobrombernsteinsäure

b) $C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + KOH = C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + KBr$

Monobrombernsteinsäure — Äpfelsäure (Oxybernsteinsäure).

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor werden die zweibasischen und dreiatomigen Säuren wieder in zweibasische Säuren zurückverwandelt, z. B.:

$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,HJ = C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + H^2O + 2\,J$

Äpfelsäure — Bernsteinsäure.

Die Säuren der Äpfelsäurereihe bilden, soweit sie bis jetzt bekannt sind, feste, kristallisierbare Verbindungen, welche leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Äther löslich sind. Sie schmelzen ohne Zersetzung, lassen sich jedoch nicht unzersetzt verflüchtigen.

Die Oxydicarbonsäuren, in denen die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung zu einer der beiden Carboxylgruppen steht, sind ebensowenig im freien Zustande beständig wie die γ-Oxyfettsäuren (s. S. 538). Unter Abspaltung von Wasser gehen sie in anhydridartige Verbindungen, die einbasischen Lactonsäuren, über, z. B.:

$CH^2(OH)-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\O\text{———————}|\end{matrix} + H^2O$

Itamalsäure — Paraconsäure.

Beim Kochen mit Ätzalkalien oder mit Barytwasser liefern die Lactonsäuren wieder die Salze der entsprechenden Oxydicarbonsäuren.

Derartige einbasische Lactonsäuren entstehen direkt durch Erhitzen gleicher Moleküle eines Aldehyds, bernsteinsauren Natriums und Essigsäureanhydrids auf 100 bis 120° (Fittig), z. B.:

$CH^3-CH:O + \begin{matrix}CH^2-CO.OH\\|\\CH^2-CO.OH\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^3-CH-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\|\qquad\qquad|\\O\text{———————}|\end{matrix}$

Acetaldehyd — Bernsteinsäure — Methyl-Paraconsäure.

Ähnlich wie mit Bernsteinsäure reagieren die Aldehyde auch mit Brenzweinsäure. Die aus der Bernsteinsäure erhaltenen Lactonsäuren liefern bei der trockenen Destillation, unter Abspaltung von CO^2, neben geringen Mengen von Lactonen und ungesättigten zweibasischen Säuren, Säuren der Acrylsäurereihe (Fittig), z. B.:

$\begin{matrix}CH^3-CH-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\|\qquad\qquad|\\O\text{———————}|\end{matrix} = CO^2 + CH^3-CH=CH-CH^2-CO.OH$

Methylparaconsäure — Äthylidenpropionsäure.

Zu den Säuren der Äpfelsäurereihe gehören:

Tartronsäure, $C^3H^4O^5$ oder $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

Äpfelsäuren, $C^4H^6O^5$ „ $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

Oxypyroweinsäuren, $C^5H^8O^5$ „ $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

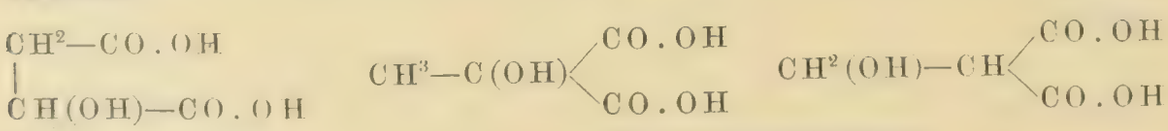
usw.

Tartronsäure: $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$ (Oxymalonsäure), entsteht bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrommalonsäure; durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Mesoxalsäure: $CO\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + H^2O$; beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Dinitroweinsäure (s. dort); bei der Oxydation des Traubenzuckers durch alkalische Kupferlösung; bei der Oxydation des Glycerins mit HNO^3 oder $KMnO^4$ (in sehr geringer Menge); bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure auf Glyoxalsäure.

Zur Darstellung der Tartronsäure trägt man a) 20 g Dinitroweinsäure in 60 ccm heißen Alkohols von 0,925 spez. Gew. ein. Nach beendeter Gasentwickelung läßt man erkalten, preßt die ausgeschiedenen Kristalle zwischen Papier und kristallisiert sie aus Wasser um (Demole). b) Man trägt ein Molekül Trichlormilchsäureäther (durch Lösen von Chloralcyanhydrat [s. S. 355] in $\frac{1}{3}$ Tl. Alkohol, Sättigen der heißen Lösung mit HCl-Gas und Mischen mit dem vierfachen Volum kalten Wassers darstellbar) in 10prozentige, auf 60 bis 70° erwärmte Natronlauge (etwas weniger als 5 Mol. NaOH enthaltend) ein, läßt kurze Zeit stehen, säuert mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit Chlorbaryum. Das abgeschiedene tartronsaure Baryum ist nach dem Erkalten abzufiltrieren, auszuwaschen und mit einer berechneten Menge H^2SO^4 zu zerlegen (Pinner).

Die Tartronsäure bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer lösliche Prismen, die bei 185° schmelzen und bei höherer Temperatur in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Glycolid (s. S. 445) zerfallen. Das tartronsaure Calcium: $C^3H^2CaO^5$, und das tartronsaure Baryum: $C^3H^2BaO^5 + 2H^2O$, sind in Wasser schwer löslich.

Von den drei der Theorie nach möglichen strukturisomeren Äpfelsäuren:



Oxybernsteinsäure
gewöhnl. Äpfelsäure

Oxyisobernsteinsäuren
α-Isoäpfelsäure β-Isoäpfelsäure

sind bis jetzt nur zwei genauer bekannt, die gewöhnliche Äpfelsäure, meist schlechtweg Äpfelsäure genannt, und die α-Isoäpfelsäure.

Von der gewöhnlichen Äpfelsäure sind jedoch drei Modifikationen bekannt, zwei optisch aktive und eine optisch inaktive. Diese drei Modifikationen der Äpfelsäure haben die gleiche Konstitution: sie sind sämtlich als Oxybernsteinsäuren aufzufassen; ihre Verschiedenheit in optischer Beziehung ist daher nur auf physikalische Isomerie zurückzuführen (s. S. 56).

I. Äpfelsäuren: $C^4H^6O^5$ oder $\begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ | \\ CH(OH)—CO.OH \end{matrix}$.

Molekulargewicht: 134 *(134,05; O = 16.)*
(In 100 Teilen, C: 35,81; H: 4,51; O: 59,68.)

1. Links-Äpfelsäure.

Syn.: *Acidum malicum*, gewöhnliche Äpfelsäure, Links-Oxybernsteinsäure.

Geschichtliches. Die Äpfelsäure ist zuerst von Scheele (1785) im nicht ganz reinen Zustande aus den unreifen Äpfeln dargestellt, jedoch, nachdem ihre Individualität wiederholt bestritten war, erst von Liebig (1833) analysiert und näher untersucht worden.

Vorkommen. Die Äpfelsäure ist eine der am meisten in der Natur vorkommenden Pflanzensäuren[1]). Sie findet sich teils frei, teils gebunden an Kalium, Calcium, Magnesium und an organische Basen, sowohl in der Wurzel, als auch in dem Stengel, den Blättern, den Blüten und den Früchten zahlreicher Pflanzen. Ziemlich reichlich findet sich die Äpfelsäure in den meisten eßbaren Früchten, z. B. den sauren Äpfeln, den unreifen Trauben, den Pflaumen, den Kirschen, den Quitten, den Erd-, Stachel-, Johannis- und Himbeeren, ferner in den unreifen Vogelbeeren (Beeren von *Sorbus aucuparia*), den Tamarinden, den Beeren von *Rhus glabrum*, den Beeren von *Berberis vulgaris* (nach Gräger besonders rein, bis zu 6 Proz.), im Tabak, in den Rhabarberstengeln, in den Sempervivumarten und anderen Crassulaceen (25 bis 30 Proz. Calciummalat der Trockensubstanz). Besonders reich an Äpfelsäure soll der Saft der australischen Johannisbeere, *Leptomeria acida* (bis 40 Proz.) sein (Rennie).

Auch im tierischen Organismus scheint Äpfelsäure vorzukommen, wenigstens soll der nordamerikanische Rosenkäfer, *Melolontha subspinosis*, bis 7 Proz. freie Äpfelsäure enthalten (Flückiger), ferner soll sich dieselbe auch in den Waschwässern der Schafwolle finden (Buisine). Auch im Bienenhonig sollen kleine Mengen von Äpfelsäure enthalten sein (Hilger).

Darstellung. Am bequemsten stellt man die Äpfelsäure aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren dar; die reifen Vogelbeeren enthalten keine Äpfelsäure mehr. Zu diesem Zwecke fügt man zu dem aufgekochten und geklärten Safte derselben eine zur völligen Neutralisation unzureichende Menge Kalkmilch und kocht damit längere Zeit. Sobald der sich ausscheidende kristallinische Niederschlag von neutralem äpfelsauren Calcium: $C^4H^4CaO^5 + H^2O$, sich nicht mehr vermehrt, sammelt man ihn, wäscht ihn mit wenig Wasser nach, preßt ihn ab und löst ihn alsdann in heißer, verdünnter Salpetersäure (1 : 10). Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich saures, äpfelsaures Calcium: $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$, in schwer löslichen, durchsichtigen Kristallen aus, welche leicht durch Umkristallisation aus siedendem Wasser zu reinigen sind. Um hieraus die freie Säure darzustellen, löst man die Kristalle abermals in kochendem Wasser, fällt die Lösung mit

[1]) Es ist jedoch vorläufig noch nicht bewiesen, daß die natürlich vorkommenden Äpfelsäuren sämtlich mit der gewöhnlichen Links-Oxybernsteinsäure identisch sind.

Bleiacetat, sammelt das abgeschiedene, in Wasser unlösliche äpfelsaure Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3\,H^2O$, suspendiert es, nach dem Auswaschen, in Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff und verdunstet schließlich die von Schwefelblei abfiltrierte Lösung (Liebig).

Eigenschaften. Die Äpfelsäure kristallisiert nur schwierig und bildet dann meist blumenkohlartige, stark sauer reagierende und sauer schmeckende, an feuchter Luft zerfließende Kristallaggregate, welche leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Äther löslich sind. Die verdünnte wässerige Lösung der natürlich vorkommenden Äpfelsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Konzentriertere Äpfelsäurelösungen zeigen ein schwächeres Rotationsvermögen als verdünntere. Bei einem Säuregehalt von etwa 34 Proz. verschwindet das Drehungsvermögen der Äpfelsäurelösung sogar ganz, um bei noch größerer Konzentration in zunehmende Rechtsdrehung überzugehen. Auch Essigsäure und besonders Mineralsäuren beeinflussen das Drehungsvermögen der Äpfelsäure in bedeutender Weise. Ziemlich unabhängig von der Konzentration ist das Drehungsvermögen der Äpfelsäure nur in Acetonlösung: $[\alpha]_D = -5{,}7^0$. Die Salze der Äpfelsäure zeigen, je nach der Konzentration der Lösung, bald eine Drehung nach links, bald nach rechts.

Erhitzt, schmilzt die Äpfelsäure bei 100°, bei 150° geht sie unter Abspaltung von Wasser in Fumarsäure: $C^4H^4O^4$ oder $\begin{matrix}CH—CO.OH\\ \|\\ CH—CO.OH\end{matrix}$, über.

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\ CO.OH\end{cases} = H^2O + C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\ CO.OH\end{cases}.$$

Die **Fumarsäure** kommt im Pflanzenreich ebenfalls ziemlich verbreitet vor, so z. B. in *Fumaria officinalis* (Winkler), in den Corydalisarten (Wicke), in *Glaucium luteum* (Probst), im isländischen Moos (Pfaff) und in mehreren Pilzen: Basidiomyceten und Ascomyceten (Bolley, Dessaignes). Künstlich kann dieselbe auf verschiedene Weise gewonnen werden, z. B. beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure (s. S. 522) mit Kalihydrat; beim Erhitzen von Monobrombernsteinsäure auf 165°; beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Jodkaliumlösung und Kupfer auf 150°; durch Einwirkung von KCN in alkoholischer Lösung auf Acetylendijodid: $C^2H^2J^2$, und Kochen dieses Reaktionsproduktes mit Kalilauge; durch Kochen von Dichloressigsäure mit malonsaurem Silber und wenig Wasser; beim Erhitzen von 24 g Glyoxalsäure mit 27 g Malonsäure und 40 g Pyridin im Wasserbade usw. Die Fumarsäure bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 200) Prismen, welche gegen 200° teilweise unzersetzt schmelzen und sublimieren, zum größten Teil aber zerfallen in Wasser und Maleïnsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$ oder $C^2H^2\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}>O$, eine farblose, bei 53° schmelzende und bei 196° siedende Kristallmasse. Maleïnsäureanhydrid wird auch gebildet beim Erhitzen der Fumarsäure mit PCl^5, $POCl^3$ oder P^2O^5. Rauchende Bromwasserstoffsäure führt sie bei 100° in Monobrombernsteinsäure: $C^4H^5BrO^4$ (Schmelzp. 160°) über. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° wird schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: $C^4H^4Br^2O^4$, gebildet. $KMnO^4$ führt die Fumarsäure in alkalischer Lösung in Traubensäure über.

Erhitzt man die Äpfelsäure rasch auf 180°, so kommt sie ins Sieden und es destilliert Wasser, Maleïnsäure: $C^4H^4O^4$, und Maleïnsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$, über, während als Rückstand Fumarsäure: $C^4H^4O^4$, verbleibt.

Die **Maleïnsäure**: $C^4H^4O^4$ oder $\begin{matrix} CH—CO.OH \\ \| \\ CH—CO.OH \end{matrix}$, ist stereoisomer (siehe S. 61) mit der Fumarsäure. Sie wird künstlich erhalten beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung von Dichloressigsäureäther und Kochen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser. Die Maleïnsäure kristallisiert in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen, bei 130° schmelzenden Blättchen, die bei 160° in Wasser und Maleïnsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$ oder $C^2H^2\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}>O$ (s. oben), zerfallen. Bei längerem Schmelzen und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, sowie beim Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung (1 : 3) geht die Maleïnsäure in die isomere Fumarsäure über. Letzteres ist auch der Fall beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200°, sowie bei der Einwirkung von kalter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure oder von SO^2, H^2S oder Brom im Sonnenlicht. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° wird sie in Fumarsäure und in inaktive Äpfelsäure verwandelt. Brom erzeugt, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur Isodibrombernsteinsäure: $C^4H^4Br^2O^4$ (Schmelzp. 160°), und Fumarsäure. $KMnO^4$ führt die Maleïnsäure in alkalischer Lösung in inaktive Weinsäure über.

Naszierender Wasserstoff verwandelt die Fumarsäure und Maleïnsäure in gewöhnliche Bernsteinsäure. Die Salze beider Säuren liefern bei der Elektrolyse Acetylen: C^2H^2 (s. S. 154).

Durch konzentrierte Schwefelsäure erleidet die Äpfelsäure beim Erwärmen, unter Schwärzung und Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Essigsäuredämpfen, eine Zersetzung. Erhitzt man die Äpfelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Chlorzink nur bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwickelung, so entsteht Cumalinsäure: $C^5H^3O^2$—CO.OH. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Teil der Säure ab, der Rest kann durch Äther ausgeschüttelt werden. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 206° schmelzende Prismen.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Äpfelsäure bei 135° in CO, CO^2 und Acetaldehyd: C^2H^4O, gespalten. Salpetersäure führt die Äpfelsäure in der Wärme im wesentlichen in Oxalsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mittels Chromsäure wird die Äpfelsäure in Malonsäure (s. S. 517), bei der Oxydation mit H^2O^2, bei Gegenwart von Ferrosalzen, in Oxalessigsäure (s. S. 577) verwandelt. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, Oxalessigsäure, Acetaldehyd, bzw. CO^2 und H^2O.

Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure geht die Äpfelsäure in Fumarsäure, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br(CO.OH)^2$ (s. oben), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure: $C^2H^4(CO.OH)^2$, über. Brom zerlegt die Äpfelsäure in Bromoform: $CHBr^3$, und Kohlensäureanhydrid.

Schmelzendes Ätzalkali spaltet die Äpfelsäure unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Oxalsäure; Fäulnisfermente in Essigsäure, Kohlensäure und Bernsteinsäure (s. S. 521).

Erkennung. Die Äpfelsäure zeichnet sich nicht durch besonders scharfe Reaktionen aus. Die freie Säure kennzeichnet sich zunächst

einesteils durch ihre schwierige Kristallisierbarkeit, anderenteils durch ihre leichte Umwandlung beim Erhitzen auf 150° (s. oben) in die schwer lösliche, gut kristallisierende Fumarsäure. Kalkwasser und Gipswasser verursachen weder in der Lösung der freien, noch der gebundenen Äpfelsäure einen Niederschlag. Auch beim Kochen bleiben die Mischungen klar. Chlorcalcium, im Überschuß zugesetzt, bewirkt in der Lösung der freien Äpfelsäure keinen Niederschlag; auch nach dem Sättigen mit Ammoniak erfolgt keine Abscheidung von äpfelsaurem Calcium. Letztere tritt erst dann ein, wenn man die Mischung kocht, bezüglich sie durch Kochen konzentriert. Das auf diese Weise abgeschiedene äpfelsaure Calcium, in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Kochen der Mischung wieder aus, nicht aber, wenn viel Salzsäure zur Lösung verwendet wurde. Im letzteren Falle findet die Abscheidung erst auf Zusatz des zwei- bis dreifachen Volums Alkohol statt.

Bleiacetat fällt aus der Lösung der Äpfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, als weißen, nach einigen Stunden kristallinisch werdenden Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendiert ist, zum Kochen, so löst sich ein Teil desselben auf, um sich beim Erkalten in Nadeln wieder abzuscheiden; ein anderer Teil davon schmilzt harzartig zusammen. In freier Äpfelsäure, Essigsäure und auch in Ammoniak ist das äpfelsaure Blei etwas löslich. Die Fällung von Eisenhydroxyd und von anderen Metallhydroxyden durch Alkalien wird durch die Gegenwart von Äpfelsäure verhindert.

Exakte quantitative Bestimmungsmethoden der Äpfelsäure fehlen zurzeit, s. Heiduschka und Quincke, Archiv d. Pharmazie 1907, S. 458.

Spez. Gew. der Äpfelsäurelösung bei 20° nach G. Schneider:

Proz. $C^4H^6O^5$	8,5	16,65	29,06	36,66	46,47	59,98	70,12
Spez. Gew.	1,0344	1,0676	1,1269	1,1705	1,2239	1,2854	1,3448

Äpfelsaure Salze, Malate.

Die Äpfelsäure liefert vermöge ihrer Zweibasizität zwei Reihen von Salzen — Malaten —, saure und neutrale, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der vorhandenen zwei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$
Äpfelsäure	Saures Kaliummalat	Neutrales Kaliummalat.

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe: OH, kann, wie in allen Alkoholsäuren (s. S. 536), nicht direkt auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden.

Wismutmalat: $C^4H^3BiO^5 + H^2O$, entsteht als weißer, kristallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag bei 5 Minuten langem Kochen von 5 g gut abgepreßtem, frisch bereitetem Wismuthydroxyd mit einer Lösung von 10 g Äpfelsäure in wenig Wasser, sowie beim Erhitzen von Wismutlactat-

lösung (s. S. 551), die etwas freie Milchsäure enthält, mit überschüssiger Äpfelsäurelösung bis zum Sieden (H. Telle).

Die Alkalisalze der Äpfelsäure sind in Wasser leicht, die meisten Salze der übrigen Metalle schwer löslich. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200°, unter Abgabe von Wasser, in fumarsaure Salze über.

Die neutralen Alkalisalze der Äpfelsäure kristallisieren nur schwierig, dagegen sind die sauren Salze luftbeständig und leicht kristallisierbar. Besonders gut, und zwar in rhombischen Säulen, kristallisiert das saure Ammoniummalat: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{cases}$. Es löst sich in Wasser 1 : 3, kaum in Alkohol.

Das Calciummalat: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}>Ca$, bildet mit 2 Mol. Kristallwasser leicht lösliche, glänzende Kristallblätter. Bei längerem Kochen der Lösung dieses Salzes scheidet sich ein körniges, schwer lösliches Salz (1 : 108 bei 18°) ab, welches nur ein Molekül Kristallwasser enthält. Das saure Calciummalat: $\left[C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 6H^2O$ (siehe Darstellung der Äpfelsäure), bildet große, durchsichtige, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 78), rhombische Oktaeder.

Baryummalat: $C^4H^4BaO^5 + H^2O$, bildet leicht lösliche Blättchen, deren wässerige Lösung beim Eindampfen fast unlösliches, wasserfreies Salz als schweres Pulver abscheidet.

Über Bleimalat: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, siehe Erkennung der Äpfelsäure.

Magnesiummalat: $C^4H^4MgO^5 + 5H^2O$, kristallisiert in rhombischen Säulen; Zinkmalat: $C^4H^4ZnO^5 + 3H^2O$, in vierseitigen Säulen.

Eisenoxydmalat: $(C^4H^4O^5)^3Fe^2$, bildet eine braune, amorphe, in Wasser leicht und in Alkohol schwer lösliche Masse, die nur schwierig im einheitlichen Zustande zu erhalten ist. Basisches Ferrimalat scheidet sich als ein hellgelber Niederschlag aus, wenn siedende Alkalimalatlösung mit Ferrisalzlösung versetzt wird.

Kupfermalat: $C^4H^4CuO^5 + H^2O$, bildet eine amorphe, in Wasser lösliche, grüne Masse; Silbermalat: $C^4H^4Ag^2O^5$, ein weißes, körniges, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches (1 : 900) Pulver.

Extractum ferri pomatum *(Ferrum malicum).* Darstellung. Der aus 50 Tln. saurer Äpfel durch Auspressen gewonnene Saft werde nach dem Kolieren mit 1 Tl. Eisenpulver versetzt und im Wasserbade so lange gelinde erwärmt, als noch eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet. Nach dem Absetzen ist alsdann die erzielte Lösung zu filtrieren und zur Konsistenz eines dickeren Extraktes einzudampfen.

Das *Extractum ferri pomatum* bildet eine grünlich-schwarze Masse, welche außer dem Zucker und den Extraktivstoffen, die in den sauren Äpfeln vorhanden sind, im wesentlichen das Eisenoxydsalz der Äpfelsäure, neben wechselnden Mengen der Eisenoxydulsalze der Gerbsäure — daher die grünlich-schwarze Farbe —, der Essigsäure, Bernsteinsäure und vielleicht noch anderer Säuren, enthält. Die anfänglich gebildeten Eisenoxydulsalze gehen während des Eindampfens größtenteils in Oxydsalze über. Die kristallinischen Massen, welche sich bisweilen in altem *Extractum ferri pomatum* finden, bestehen meist aus Eisenoxydsuccinat.

Zur Bestimmung des zwischen 5 und 8 Proz. schwankenden Eisengehaltes äschere man 2 g des zu prüfenden Extraktes in einem Porzellantiegel ein, befeuchte den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, glühe schwach nach dem Verdunsten, löse alsdann das restierende Eisenoxyd in heißer Salz-

säure auf und bestimme in der so erzielten Lösung das Eisen, wie im I. anorgan. Teile, S. 834, angegeben ist. Der Eisengehalt betrage wenigstens 5 Proz.

2. **Rechts-Äpfelsäure.** Rechtsdrehende Äpfelsäure wird nach Piutti gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rechts-Asparagin und auf Rechts-Asparaginsäure (s. S. 527), sowie durch vorsichtige Reduktion der Rechts-Weinsäure mit Jodwasserstoff (Bremer). Die Rechts-Äpfelsäure ist der gewöhnlichen Links-Äpfelsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich; in verdünnten Lösungen lenkt dieselbe den polarisierten Lichtstrahl jedoch ebenso stark nach rechts ab, wie die Links-Äpfelsäure nach links.

3. **Optisch inaktive Äpfelsäure.** Die optisch inaktive Äpfelsäure wird gebildet bei der Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure (Kekulé, s. oben), bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf optisch inaktive Asparaginsäure (Pasteur), durch Reduktion des Oxalessigäthers (W. Wislicenus, s. S. 577) mit Natriumamalgam, beim Erhitzen von Traubensäure mit Jodwasserstoffsäure (Bremer) und bei lange andauerndem Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Natronlauge auf 100°, oder mit Wasser auf 200° (Jungfleisch, Lloydl, van't Hoff).

Die optisch inaktive Äpfelsäure kristallisiert etwas leichter als die gewöhnliche, optisch aktive Äpfelsäure. Sie ist auch weniger zerfließlich als letztere, schmilzt erst bei 133° und geht erst bei 190 bis 200° in Fumarsäure über. Die Salze der inaktiven Äpfelsäure haben große Ähnlichkeit mit denen der aktiven Säure. Ihre Lösung dreht jedoch den polarisierten Lichtstrahl nicht, und es fehlen an den Kristallen die hemiedrischen Flächen, welche die Salze der aktiven Säure kennzeichnen. Die aus Traubensäure, Fumarsäure und Maleïnsäure erhaltene inaktive Äpfelsäure kann durch Überführung in das Cinchoninsalz in Rechts- und Links-Äpfelsäure zerlegt werden (Bremer).

Eine mit obigen Äpfelsäuren isomere Säure findet sich in verschiedenen Crassulaceen (*Echeveria*, *Sedum*). Dieselbe ist sirupartig und gibt nur schwierig ein kristallisiertes saures Calcium- und Ammoniumsalz. Diese Säure ist rechtsdrehend, nach dem Erhitzen auf 100° jedoch linksdrehend. Bei stärkerem Erhitzen liefert sie nur wenig Fumarsäure, dagegen ein Anhydrid, $C^8H^8O^8$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Bernsteinsäure (E. Schmidt, Aberson).

II. **α-Isoäpfelsäure**: $C^4H^6O^5$ oder $CH^3—C(OH)<^{CO.OH}_{CO.OH}$ (Methyltartronsäure), wird gebildet bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobromisobernsteinsäure: $CH^3—CBr<^{CO.OH}_{CO.OH}$ (Schmöger), beim Kochen des Nitrils, $CH^3—C<^{OH}_{CN}—CO.OH$, welches durch Einwirkung von Blausäure auf Brenztraubensäure: $CH^3—CO—CO.OH$, entsteht, mit Salzsäure (Pommerehne), sowie beim Kochen von Diacetyldicyanid: $[CH^3—CO.CN]^2$, welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchlorid in ätherischer Lösung gebildet wird, mit Salzsäure (Brunner). Die α-Isoäpfelsäure schmilzt und zersetzt sich bei 140° in Kohlensäureanhydrid und Äthylidenmilchsäure.

III. **β-Isoäpfelsäure**: $C^4H^6O^5$ oder $CH^2(OH)—CH<^{CO.OH}_{CO.OH'}$ ist bisher nur wenig bekannt. Ihr Äthyläther findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Methylenjodid auf Malonsäureäther und Natriumäthylat. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° soll derselbe in Jodäthyl und β-Oxyisobernsteinsäure (β-Isoäpfelsäure) übergehen (Tanatar).

Oxypyroweinsäuren: $C^5H^8O^5$ oder $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$:

Schmelzp.

α-Oxyglutarsäure: $CH^2<\begin{matrix}CH(OH)—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, zerfließlich, Anhydrid: $C^5H^6O^4$ . . . . . 49,5°

β-Oxyglutarsäure: $CH(OH)<\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ . . . . . 95°

α-Methyläpfelsäure (Citramalsäure): $CH^3—C(OH)<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ 119°

β-Methyläpfelsäure: $CH^3—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH(OH)—CO.OH\end{matrix}$ . . . . . 123°

Itamalsäure: $CH^2(OH)—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, nicht frei bekannt

Lacton, die Paraconsäure: $C^5H^6O^4$ . . . . . 57,5°

β-Oxäthylmalonsäure: $CH^3—CH(OH)—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, sirupartig,

γ-Oxyäthylmalonsäure: $CH^2(OH)—CH^2—CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, nicht frei bekannt, Anhydrid: $C^5H^6O^4$, sirupartig.

Äthyltartronsäure: $C^2H^5—C(OH)<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$ . . . . . 115,5°

Die α-Oxyglutarsäure findet sich in der Rübenzuckermelasse (v. Lippmann); sie entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutaminsäure (s. S. 529). Sie kristallisiert nur schwierig. Die α-Methyläpfelsäure entsteht bei der Oxydation der Isovaleriansäure mit HNO^3; dieselbe läßt sich durch Überführung in das Brucinsalz in ihre optischen Komponenten spalten.

Adipimalsäure: $C^4H^7(OH)<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, entsteht als leicht lösliche, schwierig kristallisierbare Masse beim Kochen von Monobromadipinsäure mit Kalilauge. Die mit der Adipimalsäure isomere Isoarabinsäure entsteht als sirupartige Masse bei längerem Erhitzen von Weinsäurelösung mit Eisenvitriol im Wasserbade (Ballo, Conrad).

Zur Gruppe der Äpfelsäure gehören ferner, bzw. sind als Lactonsäuren (s. S. 567) aufzufassen die Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$, und die Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$, sowie die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, und Terpenylsäure, $C^8H^{12}O^4$.

Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$ oder $C^5H^9(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, Oxyisopropylbernsteinsäure, ist nur in ihren Salzen bekannt, welche beim Kochen der Terebinsäure mit starken Basen entstehen. Scheidet man die Diaterebinsäure aus ihren Salzen ab, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in ihr lactonartiges Anhydrid, die einbasische Lactonsäure, die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, über.

Die **Terebinsäure:** $C^7H^{10}O^4$ oder $C^5H^9\begin{cases}CO>\\O\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure. Zur Darstellung läßt man einen Teil Terpentinöl langsam in 8 bis 9 Tle. Salpetersäure von 1,16 bis 1,18 spez. Gew., welche in einer mit Rückflußkühler versehenen Retorte erwärmt werden, fließen und erhitzt, bis die Entwickelung roter Dämpfe nahezu aufgehört hat. Hierauf verdampft man in einer Schale bis zur Sirupkonsistenz und oxydiert den Rückstand zunächst mit konzentrierter Salpetersäure, schließlich unter Zusatz von rauchender Salpetersäure. Alsdann verdünnt man mit viel heißem Wasser, filtriert von dem im wesentlichen aus Terephtalsäure bestehenden Niederschlag ab und dampft die Lösung zur Kristallisation ein (Erdmann, Bredt). Sie bildet, aus Essigäther kristallisiert, glänzende, in

kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 100) Prismen, welche bei 174° schmelzen. In kaltem Alkohol und in Äther ist sie wenig löslich. Sie sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Bei wiederholter Destillation zerfällt die Terebinsäure in CO^2, Brenzterebinsäure (s. dort), sowie das Lacton der γ-Oxyisocapronsäure: $C^6H^{10}O^2$ (farblose, bei 207° siedende Flüssigkeit) und wenig Teraconsäure: $C^7H^{10}O^4$ (Schmelzp. 160 bis 162°). Mit konzentriertem Barytwasser auf 150 bis 170° erhitzt, zerfällt sie in Aceton und Bernsteinsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird die Terebinsäure glatt in CO^2 und Brenzterebinsäure: $C^6H^{10}O^2$, gespalten. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° erhitzt, geht sie in CO^2 und Isobutylessigsäure: $(CH^3)^2 : CH—CH^2—CH^2—CO.OH$, über.

Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$ oder $C^6H^{11}(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, ist nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Baryumsalz entsteht beim Kochen von Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4$, dem lactonartigen Anhydrid derselben, mit Barytwasser.

Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4 + H^2O$, entsteht beim längeren Kochen von 1 Tl. Terpentinöl mit 8 Tln. Kaliumdichromat und 12 Tln. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, am Rückflußkühler, bis die Mischung rein grün geworden ist. Nach dem Kolieren kocht man die Lösung noch einige Zeit in einer Schale, um die Hauptmenge der Essigsäure zu entfernen, und schüttelt sie dann nach dem Erkalten mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung noch einige Zeit gekocht und bis zum dünnen Sirup eingedampft. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle werden nach dem Abpressen und Trocknen wiederholt mit Äther extrahiert, wobei Terebinsäure ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangene Terpenylsäure ist, nach dem Verjagen des Äthers, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser von noch beigemengter Terebinsäure zu befreien (Fittig). Sie kristallisiert in farblosen, triklinen Kristallen, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten. Sie schmilzt, nach Abgabe des Kristallwassers durch Trocknen über Schwefelsäure, bei 90°. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat geht die Terpenylsäure in Terebinsäure, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Isopropylglutarsäure: $(CH^3)^2 : CH—C^3H^5(CO.OH)^2$, Schmelzp. 99°, über. Bei der trockenen Destillation liefert die Terpenylsäure Teracrylsäure (s. dort).

Eine Oxyterpenylsäure: $C^8H^{12}O^5$, entsteht bei der Oxydation des Carvols mit Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose, bei 190 bis 192° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Chloroform fast unlöslich sind. Die Oxyterpenylsäure geht leicht in das bei 129° schmelzende Anhydrid: $C^8H^{10}O^4$, über (Best).

Oxykorksäure: $C^5H^{11}(OH)(CO.OH)^2$, durch Einwirkung von Natronlauge auf Monobromkorksäure gebildet, scheidet sich aus Äther in Kristallwarzen aus, die bei 110 bis 112° schmelzen.

Oxyroccellsäure: $C^{15}H^{29}(OH)(CO.OH)^2$, findet sich in den Roccellaarten. Fettig anzufühlende, bei 128° schmelzende Blättchen (O. Hesse).

ϑ. Zweibasische und vieratomige Säuren:

$C^nH^{2n-2}O^6$ oder $C^nH^{2n-2}(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Weinsäurereihe, Dioxydicarbonsäuren.)

Die Säuren der Weinsäurereihe sind aufzufassen als die Dioxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (s. S. 507). Sie unterscheiden

sich von letzteren in ihren empirischen Formeln durch einen Mehrgehalt an zwei Atomen Sauerstoff und lassen sich daher auch durch Ersatz zweier Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes jener Säuren durch Hydroxyl: OH, daraus darstellen. Zu diesem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Dibromsubstitutionsprodukte und führt letztere durch Kochen mit Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Dioxysäuren über, z. B.:

a) $C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4\,Br = C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,HBr$

Bernsteinsäure — Dibrombernsteinsäure.

b) $C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,KOH = C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,KBr$

Dibrombernsteinsäure — Weinsäure (Dioxybernsteinsäure).

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor findet eine Rückverwandlung der zweibasischen und vieratomigen Säuren in die entsprechenden zweibasischen Säuren statt, z. B.:

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4\,HJ = C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 4\,J + 2\,H^2O$$

Weinsäure — Bernsteinsäure.

Außer der Weinsäure, dem wichtigsten Vertreter der Reihe der zweibasischen und vieratomigen Säuren, sind nur wenige Glieder dieser Säurereihe bekannt.

Dioxymalonsäure: $C^3H^4O^6$ oder $C(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Mesoxalsäure), wird gebildet durch Erwärmen von Dibrommalonsäure: $CBr^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit feuchtem Silberoxyd; durch Kochen der Harnsäurederivate Alloxan und Alloxansäure mit Barytwasser (Liebig, Woehler), durch Oxydation von Glycerin mit einem Gemisch aus Salpetersäure, Salpeter und Basisch-Wismutnitrat (Causse), sowie durch Oxydation von Amidomalonsäure (s. S. 518) mit Jod in wässeriger Jodkaliumlösung (Baeyer).

Die Dioxymalonsäure kristallisiert in farblosen, zerfließlichen, bei 119° schmelzenden Prismen. Bei stärkerem Erhitzen, sowie bei anhaltendem Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in CO^2 und Glyoxalsäure. Durch Reduktion (Natriumamalgam) geht die Dioxymalonsäure in Tartronsäure über.

Bei einigen Reaktionen verhält sich die Mesoxalsäure wie eine Ketonsäure (siehe S. 540), so daß ihr hiernach die Formel $CO<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + H^2O$ zukommen würde[1]). Sie verbindet sich, ähnlich wie die Ketone, z. B. mit

[1]) Unter Zugrundelegung dieser Auffassung würde die Mesoxalsäure homolog mit der Oxalessigsäure: $CO<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, sein. Letztere entsteht bei der Oxydation der Äpfelsäure (siehe S. 571) und der Teraconsäure; Schmelzp. 146°, durch Schwefelsäure in eine bei 176 bis 188° schmelzende Modifikation übergehend. Der Oxalessigäther: $CO<\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\CH^2—CO.OC^2H^5\end{matrix}$, wird entsprechend dem Acetessigäther (siehe dort) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigsäure- und Oxalsäureäthyläther dargestellt (W. Wislicenus). Dickflüssiges, fast geruchloses Liquidum, unter 24 mm Druck bei 131,5° siedend. Eisenchlorid ruft in verdünnter

sauren schwefligsauren Alkalien, liefert mit Hydroxylamin Isonitrosomalonsäure (s. S. 518) und mit Phenylhydrazin das bei 163 bis 164° schmelzende Phenylhydrazon: $C^6H^5.NH—N=C(CO.OH)^2$.

Dioxybernsteinsäuren: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den beiden isomeren Bernsteinsäuren:

$$\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{array}\qquad\qquad\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\end{array}$$

Äthylenbernsteinsäure Äthylidenbernsteinsäure,

liefert nur die Äthylenbernsteinsäure eine Dioxyverbindung, und zwar derartig, daß symmetrisch in jeder CH^2-Gruppe ein Atom Wasserstoff durch OH ersetzt ist (s. Weinsäure). Eine unsymmetrische Dioxy-Äthylenbernsteinsäure: $\begin{array}{l}C(OH)^2—CO.OH\\|\\CH^2—CO.OH\end{array}$, ist ebensowenig bekannt wie eine Dioxy-Äthylidenbernsteinsäure.

Weinsäuren:

$$C^4H^6O^6 \text{ oder } \begin{array}{l}CH(OH)—CO.OH\\|\\CH(OH)—CO.OH\end{array} \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Dioxy-Äthylenbernsteinsäure, Dioxybernsteinsäure.)

Molekulargewicht: 150 (*150,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 31,99; H: 4,03; O: 63,98.)

Die Weinsäure tritt in verschiedenen Modifikationen auf, denen jedoch sämtlich die gleiche, durch obige Formel ausgedrückte Struktur zukommt, da die einzelnen Weinsäuremodifikationen nicht nur ineinander verwandelt werden können, sondern auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure sämtlich die gleiche Bernsteinsäure, die Äthylenbernsteinsäure, liefern. Die verschiedenen Weinsäuremodifikationen sind

---

alkoholischer Lösung eine intensive Rotfärbung hervor. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht der Oxalessigäther in CO und Malonsäureäther über. Kohlenstoffreichere Homologe des Oxalessigäthers können durch Kondensation von Oxalsäureäther mit den Äthern der Propionsäure, Buttersäure usw. erhalten werden.

Das durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalessigäther gebildete, bei 54° schmelzende Oxim (I) geht durch Reduktion mit Natriumamalgam in α- oder β-Asparaginsäureäther über, von denen der bei 165° schmelzende α-Äther (II) durch Ammoniak in inaktives α-Asparagin (IV), der bei 200° schmelzende β-Äther (III) in Rechts + Links β-Asparagin (V) verwandelt wird (Piutti, s. S. 528):

$$\begin{array}{l}CO.OC^2H^5\\|\\C=N.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OC^2H^5\end{array}\quad\begin{array}{l}CO.OC^2H^5\\|\\CH.NH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{array}\quad\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CH.NH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OC^2H^5\end{array}\quad\begin{array}{l}CO.NH^2\\|\\CH.NH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{array}\quad\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CH.NH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.NH^2\end{array}$$

I. II. III. IV. V.

daher nur als physikalisch isomer zu betrachten (s. S. 56). Diese Modifikationen sind:

1. Die Rechts-Weinsäure (rechts drehend),
2. die Links-Weinsäure (links drehend),
3. die inaktive Weinsäure (optisch inaktiv),
4. die Traubensäure, Rechts- + Links-Weinsäure (optisch inaktiv).

1. Rechts-Weinsäure.

Syn.: *Acidum tartaricum*, gewöhnliche Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartersäure.

Geschichtliches. Die Rechts-Weinsäure ist i. J. 1768 von Scheele im freien Zustande isoliert worden, nachdem sie schon früher von Duhamel, Marggraf und Rouelle als ein Bestandteil des Weinsteins betrachtet worden war. Im kristallisierten Zustande wurde die Rechts-Weinsäure zuerst von Retzius (1770) dargestellt, welcher sie dem damaligen Sprachgebrauch entsprechend als *Sal essentiale Tartari* bezeichnete. Die Zusammensetzung der Rechts-Weinsäure und ihrer Salze ermittelten Gay-Lussac, Thénard, Berzelius, Dulk, Dumas, Piria, Werther, Rose u. a.; die optischen Eigenschaften derselben erforschten besonders Biot (seit 1815) und Pasteur (seit 1841).

Vorkommen. Die Rechts-Weinsäure, gewöhnlich schlechtweg „Weinsäure" genannt, gehört zu den in der Natur verbreitetsten Pflanzensäuren. Sie findet sich teils frei, teils gebunden an Kalium und Calcium in vielen Früchten, bisweilen jedoch auch in Wurzeln, Blättern (z. B. *Vitis vinifera*) und Blüten. Auch in Pilzen (*Cantharellus cibarius*) und Flechten (*Usnea barbata, Zeorina sordida*), sowie in *Lycopodium complanatum* kommt Weinsäure vor. Am reichlichsten findet sie sich in den Weinbeeren, in den Tamarinden und in den Vogelbeeren. Im tierischen Organismus ist Weinsäure bisher nicht gefunden.

Bildung. Die Rechts-Weinsäure entsteht neben Traubensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Gummi, Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Sorbin, Zuckersäure und andere Stoffe.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Weinsäure dient hauptsächlich der rohe Weinstein, in geringerer Menge die Weinhefe, welche ebenfalls Weinstein enthält.

Um Weinsäure aus Weinstein, welcher im wesentlichen aus saurem Kaliumtartrat und etwas Calciumtartrat besteht, darzustellen, führt man denselben zunächst in unlösliches Calciumtartrat über, und scheidet alsdann aus letzterem die Weinsäure mittels Schwefelsäure ab. Zu diesem Zwecke wird der rohe Weinstein in siedendem Wasser, meist unter einem Druck von drei bis sieben Atmosphären, bei 140 bis 170° gelöst und die geklärte Lösung mit so viel Calciumcarbonat (Schlämmkreide) versetzt, daß sie nahezu neutralisiert wird:

a) $2\,C^4H^5KO^6 + CaCO^3 = C^4H^4CaO^6 + C^4H^4K^2O^6 + CO^2 + H^2O$

Saur. Kaliumtartrat — Calciumtartrat — Neutr. Kaliumtartrat.

Eine vollständige Neutralisation mit Kreide ist zu vermeiden, um die in dem rohen Weinstein enthaltenen Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalze in Lösung zu erhalten.

Um das nach Gleichung a) gebildete, in Lösung bleibende, neutrale Kaliumtartrat ebenfalls in unlösliches Calciumtartrat zu verwandeln, versetzt man die heiße Mischung noch mit einer entsprechenden Menge von Chlorcalcium oder von Calciumsulfat:

b) $C^4H^4K^2O^6 + CaCl^2 = C^4H^4CaO^6 + 2KCl$
Neutr. Kaliumtartrat — Calciumtartrat

$C^4H^4K^2O^6 + CaSO^4 = C^4H^4CaO^6 + K^2SO^4$
Neutr. Kaliumtartrat — Calciumtartrat.

Bei Anwendung von Calciumsulfat ist zur Umsetzung des neutralen Kaliumtartrats ein längeres Erwärmen damit erforderlich.

Das nach Gleichung a) und b) erzeugte, selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat wird zur Abscheidung der Weinsäure, nach sorgfältigem Auswaschen, mit Wasser angerührt und unter Anwendung von Wärme (70 bis 75°) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelsäure versetzt:

$C^4H^4CaO^6 + H^2SO^4 = C^4H^6O^6 + CaSO^4$
Calciumtartrat — Schwefelsäure — Weinsäure — Calciumsulfat.

Die von dem ausgefällten Calciumsulfat abfiltrierte Lösung wird bei einer 70 bis 75° nicht übersteigenden Temperatur, zweckmäßiger in Vakuumpfannen aus dickem Bleiblech, eingedampft und alsdann in Bleikästen oder Tonschalen der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Weinsäurekristalle schleudert man aus, löst sie wieder auf, entfärbt die Lösung mit Tierkohle und verdampft abermals zur Kristallisation. Die Mutterlaugen pflegen noch zwei- bis dreimal zur Kristallisation eingedampft, um schließlich mit neuem Rohmaterial wieder in Calciumtartrat übergeführt zu werden.

Behufs Gewinnung wohlausgebildeter, durchsichtiger, für die Technik bestimmter Kristalle pflegt man der Auflösung der gereinigten Weinsäure etwas freie Schwefelsäure zuzusetzen. Für pharmazeutische Zwecke läßt man die Weinsäurelösung ohne Schwefelsäurezusatz kristallisieren, da durch letzteren stets ein schwefelsäurehaltiges Produkt resultiert.

In ähnlicher Weise wie der Weinstein wird auch die nach der Hauptgärung des Weines sich absetzende Weinhefe, welche ebenfalls saures Kaliumtartrat und Calciumtartrat enthält, auf Weinsäure verarbeitet. Dasselbe gilt von den Rückständen der Weinsteinraffinerien und der Seignettesalzfabriken.

Aus Weinhefe wird die Weinsäure bisweilen auch in der Weise gewonnen, daß man dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, hierauf die geklärte Lösung annähernd mit Calciumcarbonat neutralisiert und das hierdurch ausgeschiedene Calciumtartrat dann, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet. Ein Zusatz von Chlorcalcium oder Calciumsulfat ist hierbei nicht erforderlich.

Eigenschaften. Die Weinsäure bildet große, farblose, luftbeständige, geruchlose, monokline Prismen vom spez. Gew. 1,764. Sie löst sich bei 15° in 0,756 Tln. Wasser zu einer stark sauer reagierenden und schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. Die Stärke der Drehung hängt von der Konzentration der Lösung, der Temperatur, sowie von der Natur des Lösungsmittels ab, auch Zusätze von Mineralsäuren und von anderen Stoffen beeinflussen das Rotationsvermögen. Sehr konzentrierte Lösungen der Rechts-Weinsäure können unter Umständen (für dunkelblaues Licht)

den polarisierten Lichtstrahl bei niedriger Temperatur sogar nach links ablenken.

Nach E. Leidie lösen 100 Tle. Wasser an Rechts- und Links-Weinsäure bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	75°	100°
115	125,7	139,4	156,2	176	195	258	343 Tle.

Das spez. Gew. der wässerigen Weinsäurelösung beträgt nach Gerlach bei 15° und einem Gehalt von

Proz. $C^4H^6O^6$ . .	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew. . . .	1,0224	1,0469	1,0709	1,0969	1,1227	1,1505

Proz. $C^4H^6O^6$ . .	35	40	45	50	55
Spez. Gew. . . .	1,1781	1,2078	1,2377	1,2696	1,3027

In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst sich die Weinsäure im Verhältnis von 1 : 2,5, in absolutem Alkohol 1 : 4, in reinem Äther 1 : 250 und in gewöhnlichem Äther etwa von 1 : 50.

Beim Erwärmen zeigt die Weinsäure die Erscheinung der Pyroelektrizität, und zwar verhält sich dabei die rechte hemiëdrische Seite negativ elektrisch, beim Erkalten dagegen positiv elektrisch. Die Weinsäure schmilzt bei 170° und verwandelt sich dabei, ohne Änderung der Zusammensetzung, in eine amorphe Modifikation, die sogenannte Metaweinsäure. Letztere bildet nach dem Erkalten eine amorphe, gummiartige, nicht kristallisierende, hygroskopische Masse, welche schon bei 120° schmilzt. Aus der wässerigen Lösung der Metaweinsäure scheiden sich bei längerem Stehen wieder Kristalle der gewöhnlichen Weinsäure aus. Die Lösung der Metaweinsäure dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts.

Zur Darstellung der Metaweinsäure, welche früher bisweilen als Ersatz für Citronensäure arzneiliche Anwendung fand, erhitze man gepulverte Weinsäure in einer Porzellanschale im Sandbade bis zum Schmelzen, rühre die geschmolzene Masse einige Male um und tropfe dieselbe auf eine kalte Glas- oder Porzellanplatte. Die erstarrten Tropfen löse man alsdann mit einem scharfen Messer ab und bewahre sie in wohlverschlossenen Gefäßen. Die Salze der Metaweinsäure — Metatartrate — unterscheiden sich von denen der Rechts-Weinsäure durch größere Löslichkeit. Die wässerige Lösung derselben geht indessen, langsam beim Aufbewahren, schnell beim Kochen, wieder in die der weinsauren Salze über.

Erhitzt man die Weinsäure etwas über 170°, so gibt sie Wasser ab und verwandelt sich in anhydridartige Verbindungen, indem zunächst unkristallisierbare Diweinsäure: $C^8H^{10}O^{11}$ (Tartralsäure, Tartrylsäure), und bei längerem Verweilen bei 180° Weinsäureanhydrid: $C^4H^4O^5$ oder $C^8H^8O^{10}$ (Tartrelsäure), als ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver gebildet wird:

$$2\,C^4H^6O^6 = H^2O + C^8H^{10}O^{11}$$
$$C^8H^{10}O^{11} = H^2O + C^8H^8O^{10}.$$

Beim Kochen mit Wasser gehen beide Verbindungen wieder in Weinsäure über.

Wird die Weinsäure einer noch höheren Temperatur als 180° ausgesetzt, so bräunt sie sich, und es tritt unter Entwickelung des Geruches nach angebranntem Zucker eine weitere Zersetzung ein, als deren Produkte Wasser, Kohlensäureanhydrid, Methan, Essigsäure, Ameisensäure, Aceton, Pyrotraubensäure: $C^3H^4O^3$, Pyroweinsäure: $C^5H^8O^4$ (s. S. 530), Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$, Kohle usw. auftreten:

$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O$$
$$2\,C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3\,CO^2 + 2\,H^2O$$
$$3\,C^4H^6O^6 = C^7H^8O^3 + 5\,CO^2 + 5\,H^2O.$$

Die Brenztraubensäure: $C^3H^4O^3$ oder $CH^3—CO—CO.OH$ (Acetylcarbonsäure, Pyrouvinsäure), entsteht bei der Destillation der Weinsäure, Traubensäure und Glycerinsäure; beim Kochen von Acetylcyanid: $CH^3—CO—CN$, mit Salzsäure; bei vorsichtiger Oxydation des Calciumlactats, der Isaconsäure und Mesaconsäure mit Kaliumpermanganat; beim Kochen von Oxalessigäther mit verdünnter Schwefelsäure; beim längeren Stehen von wässeriger Weinsäurelösung im Lichte usw. Sie wird in größerer Menge durch Destillation eines Gemenges aus 1 Tl. Weinsäure und 2 Tln. $KHSO^4$ im Ölbade bei 230° und Rektifikation des Destillats erhalten. Sie ist eine farblose, in Wasser und Äther leicht lösliche, bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° fest wird und dann erst wieder bei + 9° schmilzt. Mit verdünnter H^2SO^4 auf 150° erhitzt, zerfällt sie in CO^2 und Acetaldehyd. Als Ketonsäure (s. S. 540) verbindet sie sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und wird durch naszierenden Wasserstoff leicht, unter Bildung von Äthylidenmilchsäure, reduziert. Hydroxylamin führt sie in die kristallisierbare, sich bei 177° zersetzende Oximidopropionsäure: $CH^3—C:(N.OH)—CO.OH$, Phenylhydrazin in das in Wasser schwer lösliche, bei 192° schmelzende Hydrazon: $CH^3—C:(N—NH.C^6H^5)—CO.OH$, über. Letztere Verbindung eignet sich zum Nachweis der Brenztraubensäure in verdünnten Lösungen. Die Brenztraubensäure reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Die Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$ (Pyrotritarsäure, Uvinsäure), bildet glasglänzende, in Wasser schwer lösliche, sublimierbare, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 135° schmelzende Kristalle.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Weinsäure nur langsam auf, ohne jedoch in der Kälte merklich darauf einzuwirken. Schon bei 50° tritt jedoch Braunfärbung und Entwickelung von Caramelgeruch auf. Bei etwas stärkerem Erhitzen findet Schwärzung, sowie Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Schwefligsäureanhydrid statt: Unterschied von der Citronensäure.

Löst man gepulverte Weinsäure in der $4^1/_2$fachen Menge höchst konzentrierter Salpetersäure und fügt unter Umrühren allmählich ein gleiches Volum konzentrierter Schwefelsäure zu, so entsteht eine kleisterartige Masse, welche nach dem Pressen zwischen porösen Steinen weiße, glänzende Nadeln von Salpeter-Weinsäure: $C^2H^2(O.NO^2)^2\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$ (Nitroweinsäure), hinterläßt.

Die Salpeter-Weinsäure ist wenig beständig. Durch freiwilliges Verdunsten ihrer Lösung in absolutem Alkohol kann sie umkristallisiert werden, wogegen ihre wässerige Lösung schon bei niedriger Temperatur in Dioxyweinsäure (s. dort) und N^2O^3 und weiter in CO^2 und Tartronsäure (s. S. 568) zerfällt. Neben diesen Produkten entsteht jedoch, namentlich in der Wärme, stets Oxalsäure.

Von oxydierenden Agenzien wird die Weinsäure, besonders in der Wärme, leicht zersetzt: Chromsäure, sowie Braunstein und Schwefelsäure, ferner Kaliumpermanganat zerlegen die Weinsäure in H^2O, CO^2 und Ameisensäure; Salpetersäure erzeugt viel Oxalsäure; Wasserstoffsuperoxyd liefert bei Gegenwart von wenig Ferrosalz im Sonnenlichte Dioxymaleïnsäure: $\begin{matrix}C(OH)—CO.OH\\ C(OH)—CO.OH\end{matrix} + 2H^2O$; schmelzendes Ätzkali spaltet sie in Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Destillation mit Ätzkalk entsteht H, H^2O, CO^2, Benzol, Aceton usw.

Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zunächst in Rechts-Äpfelsäure: $C^4H^6O^5$, und diese schließlich in Bernsteinsäure: $C^4H^6O^4$, übergeführt:

$$C^4H^6O^6 + 2HJ = C^4H^6O^5 + H^2O + 2J$$
$$C^4H^6O^6 + 4HJ = C^4H^6O^4 + 2H^2O + 4J.$$

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht Monobrombernsteinsäure: $C^4H^5BrO^4$. Wird wässerige Weinsäurelösung (5 : 100), die etwas Urannitrat enthält, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird, unter Entwickelung von CO und CO^2, Acetaldehyd, Bernsteinsäure und Äpfelsäure gebildet.

Erhitzt man 10 Tle. gepulverter Rechts-Weinsäure mit 1 Tl. Wasser längere Zeit auf 165°, so geht sie im wesentlichen in inaktive Weinsäure über, wogegen beim Erhitzen auf 175° größtenteils Traubensäure gebildet wird (Jungfleisch).

Erkennung. Die Weinsäure und ihre Salze kennzeichnen sich zunächst durch einen charakteristischen Geruch nach Caramel und die Abscheidung von Kohle, wenn dieselben stark erhitzt werden.

Erwärmt man eine geringe Menge Weinsäure oder weinsaures Salz mit 1 ccm einer Lösung von 1 Tl. Resorcin in 100 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 125 bis 130°, so entsteht eine violettrote Färbung (E. Mohler). Die Gegenwart von Nitraten oder Nitriten, sowie von Jodiden hindert diese Reaktion; Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure liefern dieselbe nicht. Setzt man zur wässerigen Lösung der Weinsäure oder eines weinsauren Salzes ein bis zwei Tropfen Eisenvitriollösung (1 : 2), hierauf drei bis vier Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und schließlich Kalilauge im starken Überschuß, so tritt eine intensive Violettfärbung ein (Fenton).

Versetzt man mäßig verdünnte Weinsäurelösung oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines weinsauren Salzes mit Chlorkalium-, Kaliumnitrat- oder am geeignetsten Kaliumacetatlösung, so entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit ein kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat, welcher sich nur in etwa 200 Tln. kalten Wassers löst, leicht löslich aber in Ätzalkalien ist. Zusatz von Alkohol, sowie Umschütteln und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe befördern die Abscheidung. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze koche man, behufs ihrer Erkennung durch obige Reaktion, mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, säuere das Filtrat mit Essigsäure an, verdunste es auf ein kleines Volum und lasse die Flüssigkeit alsdann einige Zeit in der Kälte stehen.

Chlorcalcium- und Calciumsulfatlösung verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung, dagegen scheiden Calciumformiat[1]) und Calciumacetat allmählich Kristalle von Calciumtartrat ab. Die Fällung durch anorganische Calciumsalze tritt indessen ein, sobald die Weinsäure durch eine Basis, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Kalkwasser fällt aus wässeriger Weinsäurelösung (bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt), sowie aus löslichen weinsauren Salzen weißes, allmählich kristallinisch werdendes Calciumtartrat. Letzteres ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich aber, besonders im amorphen Zustande, in Essigsäure, Chlorammonium und in kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge. Die Lösung des Calciumtartrats in Kali- oder Natronlauge trübt sich beim Erhitzen durch Abscheidung von gallertartigem Calciumtartrat, welches sich beim Erkalten jedoch wieder löst.

Bleiacetat fällt aus Weinsäurelösung Bleitartrat, welches fast unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak ist. Silbernitrat trübt Weinsäurelösung nicht; nach der Neutralisation mit Ammoniak, sowie in neutralen weinsauren Salzen überhaupt findet dagegen eine Abscheidung von weißem Silbertartrat statt. Letzteres ist in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und wird beim Kochen, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. Gold-, Silber- und Platinsalzlösungen werden durch Weinsäure in der Wärme reduziert.

Die Gegenwart von Weinsäure verhindert, infolge der Bildung löslicher Doppelsalze, die Fällung von Eisenoxyd-, Aluminium- und Kupfersalzen usw. durch Ätzalkalien.

Anwendung. Die Weinsäure dient, außer zu arzneilichen Zwecken, zur Herstellung von Limonaden und anderen erfrischenden Getränken, zur Bereitung von Brausepulver, als Reagens auf Kaliumsalze, sowie als Beize in der Färberei und Druckerei.

Prüfung. Die Weinsäure gelange nur in vollkommen farblosen, trockenen, luftbeständigen Kristallen oder einem daraus bereiteten Pulver von entsprechenden Eigenschaften zur arzneilichen Anwendung.

Sie löse sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser und in 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu einer vollkommen klaren und farblosen Flüssigkeit auf. Beim Glühen hinterlasse die Weinsäure (0,5 g) keinen feuerbeständigen Rückstand.

Die aus 5 g, im Verhältnis von 1 : 5, bereitete wässerige Weinsäurelösung erleide beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, nachdem sie zuvor annähernd mit reiner Ammoniaklösung neutralisiert ist, keine bräunliche Färbung (namentlich bei der Betrachtung gegen einen weißen

[1]) Dieses Verhalten kann zum Nachweis der Weinsäure in Tartraten und in Gemischen derselben mit anderen Stoffen verwendet werden. Man koche zu diesem Zwecke das Gemisch mit Natriumcarbonatlösung im Überschuß, säure das Filtrat mit Ameisensäure an, dampfe dasselbe auf ein kleineres Volum ein und füge der klaren Flüssigkeit etwas Calciumformiatlösung (1 : 10) zu: allmähliche Ausscheidung durchsichtiger, häufig glasglänzender Kristalle von Calciumtartrat (E. Oetker). Nach dem Abspülen mit wenig Wasser und darauf folgendem Erhitzen auf dem Platinblech schwärzen sich dieselben, unter Entwickelung von Caramelgeruch.

Untergrund hervortretend): Blei, Kupfer —. Anstatt die Weinsäurelösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, kann man dieselbe auch mit einem gleichen Volum gesättigten, klaren Schwefelwasserstoffwassers überschichten. Die Anwesenheit von Blei oder Kupfer wird sich im letzteren Falle allmählich durch eine bräunliche Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar machen. Auch auf Zusatz von Ammoniak im Überschuß trete in der mit Schwefelwasserstoff versetzten Weinsäurelösung keine Färbung ein: Eisen —. Die Anwesenheit letzterer Verunreinigung würde sich auch durch die bläuliche Färbung zu erkennen geben, welche Ferrocyankaliumlösung in der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung (1 : 10) der zu prüfenden Weinsäure hervorrufen würde.

Die im Verhältnis von 1 : 10 aus 2 bis 3 g bereitete Weinsäurelösung werde weder durch Chlorbaryum: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitrat: Salzsäure —, noch durch Ammoniumoxalat: Kalk —, noch durch Gipswasser: Oxalsäure, Traubensäure —, auch nicht nach längerem Stehen getrübt. Die Prüfung auf Kalksalz, sowie auf Oxalsäure und Traubensäure wird verschärft, wenn man die Weinsäurelösung zuvor annähernd (nicht vollständig!) mit Ammoniak sättigt.

Über den Nachweis und die Bestimmung der Weinsäure im Wein s. S. 257.

Weinsaure Salze, Tartrate.

Die Weinsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche einwertige: $C^4H^5O^{6\prime}$, und zweiwertige: $C^4H^4O^{6\prime\prime}$, Anionen liefert. Sie bildet zwei Reihen von Salzen: saure und neutrale, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$
Weinsäure	Saures Kaliumtartrat	Neutrales Kaliumtartrat.

Auf dem Wege der Salzbildung werden in der Weinsäure gewöhnlich nur die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen: CO.OH, ersetzt, indessen sind auch einige basische Tartrate bekannt, in denen auch der Wasserstoff der beiden Alkohol-Hydroxyle: OH, durch Metall vertreten ist.

Ebenso wie die Weinsäure lenken auch ihre Salze in wässeriger Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. In Beziehung hiermit steht die Eigentümlichkeit, daß die Kristalle der weinsauren Salze, ebenso wie die der Weinsäure selbst, hemiëdrisch sind, und zwar liegen die hemiëdrischen Flächen auf der rechten Seite (s. Links-Weinsäure).

Die neutralen Alkalitartrate lösen sich in Wasser leicht auf, dagegen sind die entsprechenden sauren Salze darin nur wenig löslich. Die neutralen Tartrate der übrigen Metalle lösen sich in Wasser wenig oder gar nicht auf, werden jedoch durch Zusatz von Weinsäure, Salzsäure oder Salpetersäure darin löslich. Mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbertartrats lösen sich alle weinsauren Salze leicht in kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge und mit Ausnahme des Quecksilbersalzes auch in Ammoniak.

Bei der trockenen Destillation liefern die weinsauren Salze ähnliche Zersetzungsprodukte wie die Weinsäure selbst. An der Luft erhitzt, verbreiten die Tartrate den Geruch nach Caramel.

Saures Kaliumtartrat: $C^4H^5KO^6$ oder $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$.

Molekulargewicht: 188,1 (*188,19 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 25,51; H: 2,68; O: 51,01; K: 20,80.)

Kalium bitartaricum, *Kalium tartaricum acidulum*, *Tartarus*, *Crystalli tartari*, *Cremor tartari*, Monokaliumtartrat, Weinstein.

Geschichtliches. Der Weinstein war im rohen Zustande bereits im Altertum unter dem Namen *τρὺξ οἴνου* oder *Faex vini* bekannt. Die Bezeichnung „Tartarus" datiert aus dem 8. Jahrh.; dieselbe wurde im Mittelalter jedoch nicht allein dem Weinstein beigelegt, sondern auch Salzen, die aus der Asche desselben bereitet wurden, wie z. B. *Tartarus vitriolatus* dem Kaliumsulfat, *Tartarus regeneratus* dem Kaliumacetat usw. Der Alkaligehalt des Weinsteins ist erst durch die Untersuchungen von Marggraf (1764) bekannt geworden.

Vorkommen. Das saure Kaliumtartrat findet sich in der Natur in großer Verbreitung vor, besonders in dem Safte der Beerenfrüchte.

Der im Handel befindliche Weinstein stammt zum größten Teile aus dem Weine, aus welchem er sich, gemengt mit Calciumtartrat, Farbstoff usw., beim Lagern in Krusten abscheidet, zum Teil wird er auch gewonnen aus der nach der Gärung des Mostes sich absetzenden Weinhefe, sowie aus den Rückständen der Darstellung des Trester- oder Drusenbranntweins (s. S. 213). Je nach dem Grade der Reinheit des Weinsteins unterscheidet man zwischen rohem, gereinigtem und reinem Weinstein.

Roher Weinstein. *Tartarus crudus.* Der rohe Weinstein kommt in zwei, durch die Farbe verschiedenen Sorten im Handel vor, als ein weißer und als ein roter Weinstein, *Tartarus albus* und *Tartarus ruber*, je nachdem die Abscheidung desselben aus Weiß- oder Rotwein erfolgte. Derselbe bildet schmutzig weiße oder schmutzig rote, harte Krusten, welchen nicht selten mechanische Verunreinigungen, wie Holz, Hefereste, Sand usw., beigemengt sind. Außer Monokaliumtartrat (80 bis 85 Proz.) enthält der rohe Weinstein wechselnde Mengen von Calciumtartrat (2 bis 20 Proz.). Besonders reich an letzterer Verbindung sind einige französische und spanische Weinsteinsorten.

Bestimmung der Weinsäure in den Weinhefen. 6 g fein gepulvertes Rohmaterial mit einem Gehalt von mehr als 45 Proz. Weinsäure, bzw. 12 g mit einem Gehalt von weniger als 45 Proz. Weinsäure werden in einem Becherglase mit 18 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 gleichmäßig angerührt, die Mischung alsdann 10 Minuten lang digeriert, hierauf mit Wasser auf 200 ccm gebracht und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß filtriert. 100 ccm dieser Lösung (= 3 g bzw. 6 g Rohmaterial) werden alsdann in ein 300 ccm fassendes Becherglas, welches 10 ccm einer Kaliumcarbonatlösung (66 g K^2CO^3 : 100 ccm) enthält, gebracht und das Gemisch gut bedeckt 20 Minuten lang

gekocht, bis das ausgeschiedene Calciumcarbonat kristallinisch geworden ist. Die Flüssigkeit wird hierauf samt Niederschlag in einen 200 ccm-Kolben gespült, nach dem Abkühlen mit Wasser zu 200 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 100 ccm des Filtrats (= 1,5 g bzw. 3 g Rohmaterial) werden alsdann in einer Porzellanschale auf etwa 15 ccm eingedampft, noch heiß mit 3,5 ccm Eisessig unter Umrühren angesäuert, nach 5 Minuten langem Rühren mit 100 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. versetzt und das Ganze nochmals 5 Minuten lang durchgerührt. Nach weiteren 10 Minuten wird unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe filtriert und mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis 30 ccm des Filtrats, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung, ebensoviel $^1/_5$-Normal-Kalilauge bis zur eintretenden Rötung verbrauchen wie die gleiche Menge des zum Auswaschen verwendeten Alkohols. Das Filter samt Niederschlag wird schließlich mit etwa 200 ccm heißem Wasser in ein Becherglas gespült, die Lösung zum Kochen erhitzt und heiß mit $^1/_5$-Normal-Kalilauge, welche gegen chemisch reinen Weinstein unter den gleichen Bedingungen eingestellt ist, titriert, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blau-violettes Lackmuspapier nicht mehr rötet. 1 ccm $^1/_5$-Normal-Kalilauge = 0,030 g Weinsäure.

Unter Berücksichtigung des Volums des in Salzsäure ungelösten Rückstandes sind für Rohmaterial unter 45 Proz. Weinsäuregehalt 0,8 Proz., für solches von 45 bis 60 Proz. Weinsäuregehalt 0,3 Proz., für solches von 60 bis 70 Proz. Weinsäuregehalt 0,2 Proz. vom erhaltenen Resultat abzuziehen. Für Rohmaterial über 70 Proz. Weinsäuregehalt bleibt das Resultat ungeändert (Methode Goldenberg, 1907).

Gereinigter Weinstein. *Tartarus depuratus.* Darstellung. Die Überführung des rohen Weinsteins in gereinigten Weinstein geschieht durch Umkristallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Eiweiß und Tierkohle, behufs Klärung und Entfärbung der erzielten Lösungen. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich der gereinigte Weinstein in größeren Kristallen ab — *Crystalli tartari* —, bei rascher Abkühlung und zeitweiligem Umrühren als weißes, kristallinisches Pulver, Weinsteinrahm, *Cremor tartari.*

Da das Calciumtartrat, welches dem rohen Weinstein gewöhnlich in kleinerer oder größerer Menge beigemischt ist, bei der Umkristallisation zum Teil mit in Lösung geht und infolgedessen nicht vollständig entfernt werden kann, so enthält der auf diese Weise gereinigte Weinstein zuweilen noch beträchtliche Mengen davon. Häufig enthält der gereinigte Weinstein auch kleine Mengen von Eisen und Kupfer, und nicht selten auch Blei.

Prüfung. Der gereinigte Weinstein bilde farblose, möglichst durchsichtige (stark kalkhaltiger Weinstein ist undurchsichtig) Kristalle, welche sich in Ammoniakflüssigkeit (1 : 3) klar oder doch nur mit möglichst geringer Trübung lösen: Calciumtartrat in größerer Menge als 1 Proz. —. Behufs quantitativer Bestimmung des Calciumtartrats verkohle man in einem eisernen Tiegel 2 bis 3 g des zu prüfenden Weinsteins, ziehe die gebildete Kohle mit verdünnter Salzsäure aus und bestimme in dem Filtrate, nach Übersättigung desselben mit Ammoniak, das Calcium durch Fällung mit Oxalsäure und Überführung des Calciumoxalats in Calciumoxyd (s. I. anorg. Teil, S. 673). Die Berechnung des auf diese Weise gefundenen Calciumoxyds auf Calciumtartrat geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(56,1)}{CaO} : \underset{(260,1)}{(C^4H^4CaO^6 + 4H^2O)} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Aus der Lösung des Weinsteins in Ammoniak wird der Kalk nicht vollständig durch Oxalsäure abgeschieden, nahezu aber aus der wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung desselben.

Zur weiteren Prüfung des gereinigten Weinsteins versetze man eine Probe der klaren ammoniakalischen Lösung desselben mit Schwefelwasserstoffwasser: es trete nur eine äußerst schwache, nur in dicker Flüssigkeitsschicht gegen einen weißen Untergrund bemerkbare bräunliche Färbung ein: Blei, Kupfer, Eisen —. Die weitere Prüfung des Weinsteins auf Blei und Kupfer, bezüglich auf Eisen kann leicht in folgender Weise zur Ausführung gelangen: Man löse 3 bis 4 g Weinstein in möglichst wenig Ammoniak, säuere hierauf die erzielte Lösung mit Salzsäure schwach an, lasse den wieder abgeschiedenen Weinstein absetzen und prüfe zunächst einen Teil der filtrierten Flüssigkeit (A) mittels Schwefelwasserstoff auf Blei und Kupfer (siehe unter Weinsäure): es trete keine, oder höchstens nur eine sehr schwach bräunliche Färbung ein.

Ein anderer Teil der Flüssigkeit (A) werde mit Rhodankaliumlösung auf Eisen geprüft: es trete keine oder nach einiger Zeit doch nur eine sehr blasse rötliche Färbung ein. Die Prüfung auf Eisengehalt kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 1 bis 2 g Weinstein in einem Porzellanschälchen mit reiner Salzsäure anfeuchtet und alsdann hierzu direkt einige Tropfen Rhodankaliumlösung fügt.

Ein dritter Teil der Flüssigkeit (A) diene zur Prüfung auf Schwefelsäure mittels Chlorbaryum: auch nach längerem Stehen mache sich kaum eine Trübung bemerkbar.

Zur Prüfung auf Chloride versetze man die durch Schütteln von 1 g Weinstein mit 20 ccm Wasser und darauf folgendes Filtrieren erhaltene Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung: es werde hierdurch keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung verursacht.

Ein gereinigter Weinstein, welcher mehr als Spuren von Kupfer, Blei und Eisen enthält, ist zu verwerfen.

Anwendung. Der gereinigte Weinstein dient, außer zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung von anderen weinsauren Salzen und von Kaliumcarbonat; zur Bereitung von Beizen in der Färberei; zur Herstellung des Silbersuds (s. I. anorg. Tl., S. 1104); sowie gemischt mit Kochsalz und Alaun zum Blanksieden von Metallen; gemengt mit Kreide und Alaun als Silberputzpulver usw.

Ein Gemisch aus Weinstein und Salpeter findet auch als Flußmittel, teilweise auch als Oxydationsmittel bei metallurgischen Operationen Verwendung. Je nach den Mengenverhältnissen von Weinstein und Salpeter resultiert beim Glühen eine schwarze oder eine weiße Masse, die man als schwarzen oder als weißen Fluß bezeichnet.

Reiner Weinstein. *Tartarus purus.* Die Darstellung von chemisch reinem, vollkommen kalkfreiem Weinstein aus gereinigtem Weinstein ist mit Schwierigkeiten und großen Verlusten verknüpft, sie geschieht daher am einfachsten in folgender Weise: 150 Tle. chemisch reiner Weinsäure werden in 500 Tln. destillierten Wassers gelöst, die Lösung im Wasserbade auf nahezu 100° erhitzt, alsdann mit reiner Pottasche neutralisiert — es werden hierzu etwa 138 Tle. K^2CO^3 erforderlich sein — und filtriert:

$C^4H^6O^6$	+	K^2CO^3	=	$C^4H^4K^2O^6$	+	CO^2	+	H^2O
Weinsäure				Neutr. Kaliumtartrat.				
(150)		(138,2)		(226,2)				

Zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung von neutralem Kaliumtartrat füge man hierauf unter Umrühren eine filtrierte Lösung von 150 Tln. chemisch

reiner Weinsäure in 300 Tln. Wasser und stelle das Gemisch an einem kühlen Orte einige Zeit beiseite:

$C^4H^4K^2O^6$	+	$C^4H^6O^6$	=	$2\,C^4H^5KO^6$
Neutr. Kaliumtartrat		Weinsäure		Saures Kaliumtartrat.
(226,2)		(150)		(376,2)

Das ausgeschiedene kristallinische Weinsteinpulver werde auf einem Filter oder Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen und Abpressen getrocknet. Aus der abgeflossenen Lösung können durch Eindampfen weitere Kristallisationen von reinem Weinstein gewonnen werden.

Bis auf kleine Mengen läßt sich das Calciumtartrat dem gereinigten Weinstein für arzneiliche Zwecke (*Tartarus bisdepuratus, Tartarus depuratus Pharm. germ. Ed. IV.*) durch Digestion des letzteren mit salzsäurehaltigem Wasser entziehen. Zu diesem Zwecke rührt man in einer Porzellanschale 10 Tle. gereinigten, sehr fein gepulverten Weinsteins mit 10 Tln. destillierten Wassers und 1 Tl. reiner Salzsäure an, digeriert die Masse einige Zeit im Wasserbade, läßt sie alsdann erkalten, sammelt hierauf das kristallinische Pulver auf einem Filter oder Colatorium und wäscht es so lange mit kleinen Quantitäten kalten Wassers aus, bis im Filtrat keine Chlorreaktion mehr vorhanden ist. Das salzsäurehaltige Filtrat enthält neben freier Weinsäure und Chlorcalcium beträchtliche Mengen von Weinstein in Lösung. Um die in dem Filtrat befindliche Weinsäure und den gelösten Weinstein nutzbar zu machen, neutralisiere man die gesamte saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, sammele das ausgeschiedene Calciumtartrat und verarbeite es, nach dem sorgfältigen Auswaschen, wie S. 580 erörtert ist, auf Weinsäure.

Eigenschaften. Das saure Kaliumtartrat bildet harte, farblose, luftbeständige, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 1,956. Der reine Weinstein löst sich bei 15° in 220 Tln., bei 100° in etwa 15 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden und säuerlich schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

100 Tle. Wasser lösen nach Alluard an Weinstein bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,76	6,90

Durch Mineralsäuren, namentlich durch Salzsäure und Salpetersäure, wird die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser beträchtlich erhöht. Auch andere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Citronensäure, wirken in ähnlicher Weise. Essigsäure ist nur von geringem Einfluß auf die Löslichkeit des Weinsteins, Weinsäure vermindert sogar dieselbe. Ätzende und kohlensaure Alkalien lösen denselben leicht auf. In Alkohol ist der Weinstein kaum löslich; ganz unlöslich ist er in Äther.

Wird der Weinstein der trockenen Destillation unterworfen, so resultiert neben gasförmigen und teerartigen Produkten, eine wässerige Flüssigkeit, welche Ameisensäure, Essigsäure, Pyrotraubensäure, Pyroweinsäure, Aceton usw. enthält. Dieselbe fand früher unter dem Namen *Liquor pyrotartaricus* arzneiliche Verwendung und wurde zu diesem Zwecke durch Destillation von rohem Weinstein aus eisernen oder kupfernen Retorten bereitet. Als Rückstand bleibt bei dieser Destillation mit Kohle gemengtes Kaliumcarbonat — Weinsteinsalz, *Sal tartari* —.

Prüfung. Der reine Weinstein sei vollkommen frei von Kupfer, Blei und Eisen; die ammoniakalische Lösung desselben erleide daher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durchaus keine Veränderung. Derselbe sei frei von Sulfaten und enthalte höchstens Spuren von Chloriden (s. *Tartarus depuratus*).

Beim Erwärmen mit Natronlauge mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar: saures Ammoniumtartrat —.

Calciumtartrat. Ein geringer Kalkgehalt (nach E. Biltz $^2/_3$ Proz. Calciumtartrat) kann, wie bereits S. 587 erwähnt, nicht durch Oxalsäure in ammoniakalischer Weinsteinlösung nachgewiesen werden, wohl aber in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Der Nachweis gelingt leicht, wenn man nach E. Biltz 1 g des zu prüfenden Weinsteins mit 5 g 30 prozentiger Essigsäure, unter öfterem Umschütteln, $^1/_2$ Stunde beiseite stellt, dann 25 g Wasser zufügt, durch ein kalkfreies Filter (besser klar abgießt oder durch Asbest) filtriert und das Filtrat mit acht Tropfen Ammoniumoxalatlösung (1 : 20) versetzt. Ist der geprüfte Weinstein kalkfrei (nach obiger Vorschrift aus Weinsäure bereitet), so tritt selbst nach tagelangem Stehen keine Trübung ein; bei einem Gehalte von $^1/_3$ Proz. Calciumtartrat beginnt schon nach $^1/_2$ Minute eine Trübung von ausgeschiedenem Calciumoxalat; bei $^1/_4$ Proz. nach $^3/_4$ bis 1 Minute und bei $^1/_6$ Proz. erst nach $1^3/_4$ bis 2 Minuten.

Ein *Tartarus purus*, welcher nach obiger Prüfung schon vor Ablauf einer Minute eine Trübung zeigt, ist nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* als solcher zu verwerfen.

Anwendung. Der reine Weinstein findet zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung anderer weinsaurer Salze Verwendung.

Neutrales Kaliumtartrat:

$$C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + {}^1/_2\,H^2O.$$

Molekulargewicht: 235,2 (*235,34 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 20,40; H: 1,71; O: 40,79; K: 33,27; H^2O: 3,83.)

Syn.: *Kalium tartaricum*, *Tartarus tartarisatus*, Dikaliumtartrat.

Geschichtliches. Das neutrale Kaliumtartrat wurde zuerst im 16. Jahrh. durch Zusammenbringen von Weinstein und Weinsteinasche (dem Produkt der Calcination des Weinsteins bei Luftzutritt: K^2CO^3) dargestellt und als *Tartarus tartarisatus* arzneilich angewendet. Die Zusammensetzung desselben ist jedoch erst durch die Untersuchungen von Marggraf und von Rouelle (1770) bekannt geworden.

Darstellung. 100 Tle. kalkfreien, oder wenigstens nicht mehr als $^1/_6$ Proz. Calciumtartrat enthaltenden Weinsteins übergieße man mit 100 Tln. Wasser, erwärme das Gemisch im Wasserbade, trage allmählich so viel reines Kaliumcarbonat (etwa 37 Tle.) oder saures Kaliumcarbonat (etwa 54 Tle.) ein, daß die heiße Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, schwach alkalische Reaktion angenommen hat; alsdann filtriere man die durch Absetzenlassen geklärte Lösung, dampfe dieselbe bis zur beginnenden Salzhaut oder so weit, daß sich nach dem Erkalten eines Tropfens auf einer Glasplatte Kristallbildung zeigt, ein und stelle sie zur Kristallisation beiseite:

$$\underset{(376{,}2)}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(138{,}2)}{K^2CO^3} = 2\,(\underset{(470{,}4)}{C^4H^4K^2O^6} + {}^1/_2\,H^2O) + CO^2$$

$$\underset{(376{,}2)}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(200{,}2)}{2\,KHCO^3} = 2\,(\underset{(470{,}4)}{C^4H^4K^2O^6} + {}^1/_2\,H^2O) + 2\,CO^2 + H^2O.$$

Die nach einigem Stehen abgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln und, nach dem vollständigen Abtropfen, zwischen Fließpapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und abermaliges langsames Abkühlen eine weitere Kristallisation von neutralem Kaliumtartrat erzielt werden.

100 Tle. reinen Weinsteins liefern der Theorie nach 125 Tle. neutralen Kaliumtartrats (in praxi etwas mehr als 100 Tle.):

$$\underset{(376{,}2)}{2\,C^4H^5KO^6} : \underset{(470{,}4)}{2\,(C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O)} = 100 : x;\ x = 125.$$

Um aus den letzten, gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Mutterlaugen noch farblose Kristalle zu erhalten, erwärme man dieselben mit einer kleinen Menge frisch ausgeglühter Tierkohle und dampfe sie, nach dem Filtrieren, von neuem zur Kristallisation ein. Will man aus diesen Mutterlaugen den Weinstein als solchen wieder abscheiden, so verdünne man sie bis zum spez. Gew. 1,208 und füge alsdann auf 5 Tle. derselben 1 Tl. Weinsäure zu, welche zuvor in der doppelten Menge Wassers gelöst ist. Der nach einiger Zeit abgeschiedene Weinstein werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet. Auch auf Zusatz von Essigsäure wird aus den Mutterlaugen des neutralen Kaliumtartrats Weinstein ausgeschieden.

Zur Darstellung des neutralen Kaliumtartrats ist ein möglichst kalkfreier Weinstein anzuwenden, da ein stark kalkhaltiger Weinstein auch ein stark kalkhaltiges *Kalium tartaricum* liefert. Letzteres ist selbst dann noch der Fall, wenn man bei der Bereitung einen Überschuß von Kaliumcarbonat anwendet und die alkalische Flüssigkeit vor der Filtration längere Zeit beiseite stellt, da das neutrale Kaliumtartrat beträchtliche Mengen von Calciumtartrat in Lösung hält.

Ein vollständig kalkfreies Präparat wird nur bei Anwendung von vollständig kalkfreiem Weinstein oder durch direkte Neutralisation von reiner Weinsäure mit reinem Kaliumcarbonat (s. unter *Tartarus purus*) erzielt.

Eigenschaften. Das neutrale Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige, monokline Kristalle vom spez. Gew. 1,960. Dieselben lösen sich bei 15° in 0,66 Tln., bei 100° in $^1/_2$ Tl. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz, selbst beim Kochen, nur wenig löslich. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung des neutralen Kaliumtartrats scheiden Säuren, sogar auch Essigsäure, Weinsteinsäure, Kohlensäure, ebenso auch Brom Weinstein aus.

Bei 100° verliert das Salz nichts an Gewicht, da es erst bei 150 bis 160° sein Kristallwasser abgibt. Bei höherer Temperatur erleidet es eine ähnliche Zersetzung wie der Weinstein.

Prüfung. Das neutrale Kaliumtartrat bilde vollkommen farblose und durchsichtige Kristalle, die sich in $^3/_4$ Tln. kalten Wassers klar und mit neutraler oder sehr schwach alkalischer Reaktion auflösen.

Die wässerige (1 : 20), mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung des Salzes werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert: Kupfer, Blei, Eisen — (über die Einzelprüfung auf diese Metalle siehe unter *Tartarus depuratus*). Baryumnitrat verursache in der mit Salpetersäure angesäuerten, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrierten wässerigen Lösung (1 : 20), selbst nach längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz —; Silbernitratlösung bewirke unter gleichen Bedingungen nur eine geringe Trübung.

Zur Prüfung auf Calciumtartrat löse man 1 g des zu untersuchenden Salzes in 25 ccm Wasser, füge 5 ccm Essigsäure von 30 Proz. zu und prüfe die vom ausgeschiedenen Weinstein abgegossene oder abfiltrierte Flüssigkeit, wie es unter *Tartarus purus* angegeben ist. Es trete innerhalb einer Minute keine Trübung ein.

Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickele das neutrale Kaliumtartrat kein Ammoniak: Kalium-Ammoniumtartrat —.

Anwendung. Das neutrale weinsaure Kalium findet nur zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Das spez. Gew. der Lösung des Dikaliumtartrats beträgt bei 19,5°, nach Kremers:

Proz. ($C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O$)	5	10	15	20	25
Spez. Gew.	1,032	1,063	1,097	1,133	1,170
Proz. ($C^4H^4K^2O^6 + \frac{1}{2}H^2O$)	30	35	40	45	50
Spez. Gew.	1,208	1,249	1,290	1,335	1,380

Kalium-Natriumtartrat:

$$C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONa\end{cases} + 4\,H^2O.$$

Molekulargewicht: 282,1 (*282,30 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 17,00; H: 1,43; O: 34,01; K: 13,86; Na: 8,17; H^2O: 25,53.)

Syn.: *Kalium-Natrium tartaricum, Natro-kali tartaricum, Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignetti,* Seignettesalz, *Sel de Rochelle.*

Geschichtliches. Das Kalium-Natriumtartrat ist um 1672 vom Apotheker P. Seignette in Rochelle entdeckt und als Arzneimittel empfohlen worden. Da die Bereitung dieses Salzes anfänglich geheim gehalten wurde, so kam es, daß die Darstellung desselben aus Weinstein und Soda von Alicante erst 1731 durch die Versuche von Boulduc und von Geoffroy bekannt wurde.

Darstellung. 100 Tle. möglichst kalkfreien Weinsteins (siehe *Kalium tartaricum*) werden mit 200 Tln. Wasser übergossen, im Wasserbade erwärmt und alsdann mit so viel gereinigter Soda (etwa 76 Tln.) versetzt, bis die heiße Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, neutral oder schwach alkalisch reagiert. Hierauf werde die durch Absetzenlassen geklärte Lösung filtriert bis zur eben beginnenden Salzhaut, bezüglich bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten auf einer Glasplatte Kristallbildung zeigt, eingedampft und dann zum langsamen Erkalten beiseite gestellt:

$$\underset{(376,2)}{2\,C^4H^5KO^6} + [\underset{(286)}{Na^2CO^3 + 10\,H^2O}] = \underset{(564,2)}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} + CO^2 + 3\,H^2O.$$

Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und, nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen weitere Kristallisationen.

100 Tle. reiner Weinstein liefern theoretisch 150 Tle. Kalium-Natriumtartrat:

$$\underset{(376,2)}{2\,C^4H^5KO^6} : \underset{(564,2)}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} = 100 : x;\ x = 150.$$

In praxi ist die Ausbeute eine etwas geringere (etwa 125 Tle.), da die letzten Mutterlaugen meist schlecht ausgebildete, meist auch etwas gefärbte Kristalle liefern.

Um aus den letzten Mutterlaugen, falls für die daraus erzielten, etwas gefärbten Kristalle keine Verwendung ist (*Infusum Sennae comp.*), noch farblose Kristalle zu gewinnen, entfärbe man dieselben durch Erwärmen mit wenig reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle. Will man daraus den Weinstein wieder abscheiden, verdünne man die Mutterlauge bis zum spez. Gew. 1,162, füge zu 100 Tln. derselben, unter Umrühren, 16 Tle. reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl und stelle die Mischung einige Zeit beiseite. Der ausgeschiedene Weinstein ist alsdann zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten destillierten Wassers auszuwaschen, bis das Ablaufende keine Chlorreaktion mehr liefert.

Bei Anwendung eines kalkhaltigen Weinsteins zur Darstellung von Seignettesalz bleibt stets etwas Calciumtartrat gelöst, welches sich den Kristallen des Salzes beimengt, obschon es sich aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung bei längerem Stehen leichter und vollständiger ausscheidet, als dies aus der Lösung des Kaliumtartrats (s. S. 591) der Fall ist.

Zur Darstellung eines vollkommen kalkfreien Präparates neutralisiere man eine Lösung von 150 Tln. reiner Weinsäure in 500 Tln. Wasser in der Wärme mit reiner Pottasche (etwa 138 Tln. K^2CO^3), füge zu der neutralen Lösung noch 150 Tle. Weinsäure zu und sättige den gebildeten Weinstein mit reiner Soda (etwa 286 Tln. $Na^2CO^3 + 10\,H^2O$). Die neutrale Flüssigkeit werde hierauf heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gesetzt.

Eigenschaften. Das Kalium-Natriumtartrat bildet große, farblose, durchsichtige, rhombische Säulen, welche mit 4 bis 16 Seitenflächen versehen sind und ein spez. Gew. von 1,767 besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in etwa $1^1/_2$ Tln., bei 100° in etwa $^1/_3$ Tl. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Weinstein abgeschieden wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

An trockener Luft verwittern die Kristalle des Seignettesalzes. Rasch erhitzt, schmelzen sie zwischen 70 und 80° in ihrem Kristallwasser. Bei 100° verliert das Salz nur 3 Mol. Kristallwasser, das vierte Molekül geht erst bei 130° weg. Bei 220° tritt Zersetzung ein, und bleibt schließlich beim Glühen ein kohlehaltiges Gemisch gleicher Moleküle Kalium- und Natriumcarbonat zurück.

Anwendung. Das Kalium-Natriumtartrat findet als Abführmittel und zur Herstellung der Fehlingschen Kupferlösung Verwendung.

Die Prüfung des Seignettesalzes werde in gleicher Weise ausgeführt wie die des neutralen Kaliumtartrats.

Das spez. Gew. der wässerigen Lösung des Kalium-Natriumtartrats beträgt bei 19,5° nach Kremers:

Proz. $(C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O)$	5	10	15	20	25
Spez. Gew.	1,025	1,050	1,078	1,105	1,134
Proz. $(C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O)$	30	35	40	45	50
Spez. Gew.	1,162	1,193	1,224	1,255	1,287

Saures Natriumtartrat: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.OH\end{cases} + H^2O$, wird erhalten durch Neutralisation von 1 Tl. Weinsäure mit Natriumcarbonat (s. unten) und Versetzen der so erzielten heißen Lösung mit noch 1 Tl. Weinsäure. Das Salz bildet wasserhelle, sauer schmeckende und reagierende, rhombische Säulen, welche sich in 9 Tln. kalten und 1,8 Tln. kochenden Wassers lösen.

Neutrales Natriumtartrat: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2\,H^2O$, *Natrium tartaricum*, Dinatriumtartrat. Die heiße Lösung von 100 Tln. Weinsäure in 200 Tln. Wasser werde mit gereinigter Soda neutralisiert (mit etwa 190 Tln.), die heiße Lösung filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt:

$$\underset{(150)}{C^4H^6O^6} + (\underset{(286)}{Na^2CO^3} + 10\,H^2O) = (\underset{(230)}{C^4H^4Na^2O^6} + 2\,H^2O) + CO^2 + 9\,H^2O$$

100 Tle. Weinsäure liefern der Theorie nach 153,3 Tle. Natriumtartrat:

$$\underset{(150)}{C^4H^6O^6} : (\underset{(230)}{C^4H^4Na^2O^6} + 2\,H^2O) = 100 : x;\ x = 153{,}3$$

Das neutrale Natriumtartrat bildet durchsichtige, bisweilen zu Büscheln vereinigte, luftbeständige, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 1,794. Die Kristalle lösen sich in 2,5 Tln. kalten und in einer sehr geringen Menge heißen Wassers, nicht aber in absolutem Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser.

Das spez. Gew. der Natriumtartratlösung beträgt bei 19,5° nach Kremers:

Proz. $(C^4H^4Na^2O^6 + 2\,H^2O)$ . .	5	10	15	20
Spez. Gew.	1,03	1,06	1,092	1,125

Die Prüfung des Natriumtartrats, welches bisweilen arzneiliche Anwendung findet, werde entsprechend der des Kaliumtartrats ausgeführt.

Saures Ammoniumtartrat: $C^4H^5(NH^4)O^6$, scheidet sich als ein kristallinisches, in Wasser schwer lösliches (1 : 46) Pulver aus, wenn man Weinsäure mit Ammoniak neutralisiert und der so erzielten Lösung noch eine gleiche Menge Weinsäure zusetzt. Aus heißem Wasser scheidet es sich in rhombischen Kristallen aus.

Neutrales Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)^2O^6$, bereitet durch Eindampfen von mit Ammoniak übersättigter Weinsäurelösung unter öfterem Zusatz von etwas Ammoniak, bildet leicht lösliche, durchsichtige, monokline Kristalle, welche schon beim Aufbewahren einen Teil ihres Ammoniumgehaltes als Ammoniak abgeben.

Kalium-Ammoniumtartrat:

$$C^4H^4K(NH^4)O^6 + {}^1/_2\,H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.ONH^4\end{cases} + {}^1/_2\,H^2O.$$

Molekulargewicht: 214,1 (*214,22 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 22,41; H: 1,88; O: 44,81; K: 18,28; NH^4: 8,42; H^2O: 4,20.)

Syn.: *Kalium-Ammonium tartaricum, Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniacalis*, Ammoniakweinstein.

Geschichtliches. Der *Tartarus ammoniatus* wurde bereits im 17. Jahrh. von Lemery bereitet. Die gegenwärtig übliche Darstellungsweise ist durch Trommsdorff, Gren und Bucholz bekannt geworden.

Darstellung. 100 Tle. kalkfreien Weinsteins übergieße man mit 100 Tln. heißen Wassers und füge unter Umrühren so viel Ammoniakflüssigkeit zu (etwa 100 Tle. von 10 Proz. NH^3), bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht:

$$\underset{(376{,}2)}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(340\text{ v. }10\text{ Proz. }NH^3)}{2\,NH^4.OH} = 2[\underset{(428{,}2)}{C^4H^4K(NH^4)O^6} + {}^1/_2\,H^2O] + H^2O.$$

Die filtrierte Lösung werde hierauf bei mäßiger Wärme, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit oder von etwas gepulvertem

Ammoniumcarbonat, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

100 Tle. Weinstein liefern in praxi etwas mehr als 100 Tle. Kalium-Ammoniumtartrat.

Aus der letzten Mutterlauge kann durch Zusatz von Salz- oder Essigsäure der noch gelöste Weinstein nicht wieder abgeschieden werden, da sich ihm etwas saures Ammoniumtartrat beimengt. Zur Wiedergewinnung des Weinsteins dampfe man die letzten Mutterlaugen zur Trockne ein und erhitze den Rückstand auf 120° (s. unten).

Eigenschaften. Das Kalium-Ammoniumtartrat bildet durchsichtige, monokline, mit dem Dikaliumtartrat isomorphe Säulen vom spez. Gew. 1,700. Das Salz löst sich in 2 Tln. kalten und in weniger als 1 Tl. heißen Wassers zu einer kühlend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung gibt das Kalium-Ammoniumtartrat Ammoniak ab und wird infolge des hierdurch zurückgebildeten Weinsteins undurchsichtig und in Wasser schwer löslich:

$$C^4H^4K(NH^4)O^6 = C^4H^5KO^6 + NH^3.$$

Bei 120° verliert das Salz vollständig seinen Gehalt an Ammoniak und Wasser, so daß reiner Weinstein zurückbleibt.

Die Prüfung des gegenwärtig nur noch selten arzneilich angewendeten *Tartarus ammoniatus* geschieht wie die des *Kalium tartaricum*. Das Salz bilde durchsichtige, in Wasser vollständig lösliche Kristalle.

Das Natrium-Ammoniumtartrat: $C^4H^4Na(NH^4)O^6 + 4H^2O$, ist isomorph mit dem *Tartarus natronatus*. Dasselbe wird aus saurem Natriumtartrat, entsprechend dem *Tartarus ammoniatus*, dargestellt.

Das saure und neutrale Lithiumtartrat: $C^4H^5LiO^6 + 1^1/_2H^2O$ und $C^4H^4Li^2O^6$, sind leicht lösliche, nur schwierig kristallisierende Salze. Das Kalium-Lithiumtartrat: $C^4H^4KLiO^6 + H^2O$, bereitet durch Sättigung von Weinstein mit Lithiumcarbonat, bildet große, leicht lösliche, rhombische Prismen.

Calciumtartrat: $C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$, findet sich in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. Dasselbe entsteht beim Vermischen von Lösungen der neutralen Alkalitartrate mit Chlorcalcium als ein amorpher, bald kristallinisch werdender, weißer Niederschlag, welcher in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. In kochendem Wasser löst sich das Calciumtartrat nur im Verhältnisse von 1 : 350, leicht löslich ist es dagegen in den meisten Säuren, in kohlensäurefreier Kali- und Natronlauge, in Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen (s. S. 584). Auch von den löslichen Tartraten, namentlich den Alkalitartraten, wird das Calciumtartrat in beträchtlichen Mengen gelöst.

Saures Calciumtartrat: $[C^4H^4CaO^6 + C^4H^6O^6]$, soll in den Früchten von *Rhus typhina* vorkommen (John). Es entsteht, wenn frisch gefälltes Calciumtartrat in heißer Weinsäurelösung gelöst wird. Rhombische Kristalle, 1 : 40 in Wasser löslich.

Baryumtartrat: $C^4H^4BaO^6 + H^2O$, Strontiumtartrat: $C^4H^4SrO^6 + 4H^2O$, und Bleitartrat: $C^4H^4PbO^6$ (s. S. 584), bilden in Wasser schwer oder unlösliche, kristallinische, weiße Pulver.

Magnesiumtartrat: $C^4H^4MgO^6 + 4H^2O$, bereitet durch Digestion von verdünnter Weinsäurelösung mit Basisch-Magnesiumcarbonat, scheidet sich beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung, bezüglich beim Eindampfen derselben in Krusten ab, welche sich bei 16° in 122 Tln. Wasser lösen.

Zinktartrat: $C^4H^4ZnO^6 + H^2O$, scheidet sich als weißes, in Wasser schwer lösliches Kristallmehl aus, beim Vermischen von Zinkacetatlösung

mit Weinsäure, oder der Lösungen von Zinksulfat und neutralem Kaliumtartrat.

Ferrotartrat: $C^4H^4FeO^6 + aq.$, bildet sich als ein blaßgrünes, in Wasser schwer lösliches, leicht oxydierbares Pulver beim Zusammenbringen der Lösungen von Eisenvitriol und neutralem Kaliumtartrat.

Ferritartrat: $(C^4H^4O^6)^3Fe^2$, entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd (aus 10 Tln. Eisenchloridlösung von spez. Gew. 1,280 bis 1,282, wie im I. anorg. Tl., S. 844 angegeben ist, bereitet) in einer Lösung von 4 Tln. Weinsäure in 10 Tln. Wasser bei mäßiger Wärme (unter 50°). Dampft man die so erhaltene braungrün gefärbte Lösung unter 50° zum dicken Sirup ein, streicht letzteren in dünner Schicht auf Glasplatten und trocknet die Masse bei mäßiger Wärme vor Licht geschützt aus, so resultiert das Ferritartrat in braunen, durchscheinenden, in Wasser löslichen Lamellen. Über 50° zersetzt sich die Lösung des Ferritartrats unter Bildung basischer, in Wasser unlöslicher, etwas Ferrotartrat enthaltender Salze und Entwickelung von Kohlensäureanhydrid. Ähnliche Verbindungen entstehen, wenn eine heiße Kaliumtartratlösung mit der Lösung eines Ferrisalzes zusammengebracht wird.

Aluminiumtartrat findet sich natürlich vor im *Lycopodium clavatum*. Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Lösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Weinsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung bei mäßiger Wärme. Das Aluminiumtartrat bildet eine gummiartige, nicht zerfließliche, in Wasser leicht lösliche Masse. Aluminium boro-tartaricum, Boral, soll durch Lösen von 1 Tl. Aluminiumborat in der Lösung von 1 Tl. Weinsäure und darauf folgendes Eintrocknen erhalten werden.

Kupfertartrat: $C^4H^4CuO^6 + 3\,H^2O$, entsteht als ein bläulich-grüner, kristallinischer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumtartrat. In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe in Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniakflüssigkeit: $C^4H^4CuO^6 + 4\,NH^3 + 2\,H^2O$. Die Löslichkeit des Kupfertartrats in Kali- oder Natronlauge beruht auf der Bildung eines löslichen, überbasischen Alkali-Kupfertartrats, z. B.: $C^4H^2Na^2CuO^6$. Letztere Salze bilden sich auch beim Vermischen von Kupfersalzen mit Weinsäure und darauf folgenden Zusatz von Ätzkali. Das Kupfer-Natriumkaliumtartrat, bzw. -bitartrat: $C^8H^4CuNa^3K^3O^{12} + 11\,H^2O$ (Bullnheimer), bildet den wirksamen Bestandteil der Fehlingschen Kupferlösung (siehe Traubenzucker). Überschüssiges Ätzkali scheidet aus der Lösung dieser Salze kein Kupferoxyd aus.

Quecksilberoxydultartrat: $C^4H^4Hg^2O^6$, Quecksilberoxydtartrat: $C^4H^4HgO^6$, und Silbertartrat: $C^4H^4Ag^2O^6$, bilden weiße, kristallinische, in Wasser schwer lösliche Pulver. Sie werden dargestellt durch Fällung der wässerigen Lösung des betreffenden Nitrats mit neutralem Kaliumtartrat.

Die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen können in der Weinsäure auf dem Wege der Salzbildung nicht allein durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch einwertige, metallhaltige Atomkomplexe. Namentlich sind es die Sauerstoffverbindungen dreiwertig auftretender Elemente, z. B. As'O: Arsenyl; Sb'O: Antimonyl; Bi'O: Bismuthyl; B'O: Boryl; Fe'O: Ferryl, welche ähnlich wie die einwertigen Metalle ein, zuweilen auch beide Wasserstoffatome der in der Weinsäure vorhandenen Carboxylgruppen vertreten können.

Arsenyl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(As^{I}O)O^6 + H^2O$, und Arsenyl-Natriumtartrat: $C^4H^4Na(As^{I}O)O^6 + 2^1/_2 H^2O$, sind nur schwierig in nadelförmigen Kristallen zu erhalten. Arsenyl-Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)(As^{I}O)O^6 + {}^1/_2 H^2O$, wird dargestellt durch längeres Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Lösung von saurem Ammoniumtartrat. Aus der filtrierten Flüssigkeit setzen sich zunächst Krusten von saurem Ammoniumtartrat mit etwas Arsenigsäureanhydrid ab, sodann scheiden sich aber aus der konzentrierten Flüssigkeit große, farblose, glasglänzende, rhombische Kristalle von Arsenyl-Ammoniumtartrat aus (Mitscherlich, Werther).

Antimontartrat: $(C^4H^4O^6)^3Sb^2 + 6 H^2O$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Antimonoxyd (1 Tl.) in Weinsäure (2 Tle.) mit Alkohol. Dasselbe bildet nach dem Trocknen ein weißes, körniges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in der Lösung des neutralen Kaliumtartrats, unter Bildung von Brechweinstein, leicht auflöst. Läßt man obige Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure kristallisieren, so scheiden sich nadelförmige Kristalle der Formel $(C^4H^5O^6)^3Sb + 4 H^2O$ aus (Clarke, Evans).

Antimonyl-Kaliumtartrat:

$$C^4H^4K(Sb^{I}O)O^6 + {}^1/_2 H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(Sb^{I}O)\end{cases} + {}^1/_2 H^2O.$$

Molekulargewicht: 332,3 (*332,39 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 14,44; H: 1,21; O: 28,88; K: 11,78; SbO: 40,98; H^2O: 2,71.)

Syn.: *Stibio-Kalium tartaricum*, *Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*, Brechweinstein.

Geschichtliches. Der Brechweinstein ist i. J. 1631 von Adrian van Mynsicht entdeckt worden. Glauber (1648) vereinfachte die erste, ziemlich umständliche Bereitungsweise des Präparats, indem er empfahl, Antimonoxyd (*Flores Antimonii*) mit Weinstein zu kochen. Die Bestandteile des Brechweinsteins lehrte jedoch erst Bergman i. J. 1773 näher kennen.

Darstellung. 4 Tle. reines Antimonoxyd[1]) und 5 Tle. reiner, kalkfreier Weinstein werden in einer Porzellanschale mit 40 Tln. destillierten Wassers übergossen und unter häufigem Umrühren und Ergänzen des verdampfenden Wassers so lange im Wasserbade erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist:

$$\underset{\text{Weinstein (376,2)}}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{\text{Antimonoxyd (288,4)}}{Sb^2O^3} = \underset{\text{Antimonyl-Kaliumtartrat. (664,6)}}{2\,[C^4H^4K(Sb^{I}O)O^6 + {}^1/_2 H^2O]}$$

Die auf diese Weise, bezüglich durch schließliches Aufkochen erzielte Lösung werde hierauf filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die abgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln, nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen und in wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Die Mutterlauge werde mit der geringen, bei der Darstellung des Brechweinsteins ungelöst gebliebenen Menge Antimonoxyds eingedampft, nochmals filtriert und abermals zur Kristallisation beiseite gestellt. Letztere Operation werde mit der Mutterlauge so oft wiederholt, als noch gut ausgebildete, oktaedrische Brechweinsteinkristalle resultieren.

Sollten die aus der letzten Mutterlauge abgeschiedenen Kristalle nicht vollständig weiß aussehen, so kristallisiere man dieselben aus heißem Wasser, unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Tierkohle, um.

---

[1]) Am geeignetsten, im feuchten Zustande, frisch aus 20 Tln. Liquor stibii chlorati von 33,3 Proz. $SbCl^3$ bereitet, s. I. anorg. Tl., S. 425.

Bei der Darstellung des Brechweinsteins empfiehlt es sich, einen kleinen Überschuß von Antimonoxyd anzuwenden (4 Tle. Sb^2O^3, anstatt 3,83 Tle. auf 5 Tle. $C^4H^5KO^6$), um eine innige Berührung des Antimonoxyds mit der Weinsteinlösung und dadurch eine vollständige Sättigung der letzteren zu bewirken.

5 Tle. reiner Weinstein liefern der Theorie nach 8,83 Tle. Brechweinstein (in praxi etwas mehr als 7 Tle.):

$$\underset{(188,1)}{C^4H^5KO^6} : \underset{(332,3)}{[C^4H^4K(Sb^{I}O)O^6 + {}^1/_2H^2O]} = 5 : x; \quad x = 8{,}83.$$

Eigenschaften. Das Antimonyl-Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige, leicht verwitternde, rhombische Oktaeder vom spez. Gew. 2,607. Beim Liegen an der Luft, selbst beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen verlieren die Kristalle einen Teil ihres Wassergehaltes und nehmen hierdurch eine weiße, undurchsichtige Beschaffenheit an. Bei 100° verliert der Brechweinstein den gesamten Gehalt an Kristallwasser; bei 200° gibt er abermals Wasser ab und geht dadurch in Antimon-Kaliumtartrat (überbasisches Kalium-Antimontartrat) über:

$$\begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.O(Sb^{I}O) \end{array} = \begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CH.O \\ | \quad \diagdown \\ CH.O{-}Sb^{III} \\ | \quad \diagup \\ CO.O \end{array} + H^2O.$$

Letzteres Umwandlungsprodukt geht beim Auflösen in Wasser wieder in gewöhnlichen Brechweinstein über.

Erhitzt man den Brechweinstein bei Luftzutritt, so verkohlt er unter Funkensprühen und Entwickelung eines weißen Rauches von Antimonoxyd. Beim Glühen in geschlossenen Gefäßen bildet sich eine pyrophorische, kohlehaltige, vielleicht eine Legierung von Kalium und Antimon einschließende Masse, welche, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwickelung mit Heftigkeit explodiert.

Der Brechweinstein löst sich bei 15° in 14,5 Tln., bei 100° in 2 Tln. Wasser zu einer rechtsdrehenden, schwach sauer reagierenden, anfänglich süßlich, dann widrig metallisch schmeckenden, stark Brechen erregenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Brechweinstein unlöslich. Versetzt man daher eine gesättigte, wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich zunächst ein amorpher, schnell kristallinisch werdender Niederschlag aus, welcher die gleiche Zusammensetzung besitzt wie das aus Wasser kristallisierte Salz — alkoholisierter Brechweinstein —.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken in wässeriger Brechweinsteinlösung weiße Niederschläge von Antimonhydroxyd: $Sb(OH)^3$. Letzteres löst sich in einem Überschusse dieser Säuren, sowie in Weinsäure wieder auf. Essigsäure-, Weinsäure- und Arsenigsäurelösung mischen sich, ohne eine Abscheidung hervorzurufen, mit Brechweinsteinlösung. Dampft man eine Lösung von 9 Tln. Brech-

weinstein und 4 Tln. Weinsäure bei mäßiger Wärme ein, so scheiden sich beim Erkalten neben unverändertem Brechweinstein rhombische Prismen von Weinsäure-Brechweinstein:

$$[C^4H^4K(Sb^{III}O)O^6 + C^4H^6O^6 + 2^1/_2 H^2O]$$

(saurer Brechweinstein), aus.

Auch mit Weinstein verbindet sich der Brechweinstein zu einem in Wasser schwer löslichen, in Blättchen kristallisierenden Doppelsalze: $[C^4H^4K(Sb^{III}O)O^6 + 3C^4H^5KO^6]$. Letzteres Salz mischt sich bisweilen dem Brechweinstein bei, wenn bei dessen Bereitung nicht alles zur Sättigung erforderliche Antimonoxyd zur Auflösung gelangt.

Arsensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Gerbsäure scheiden aus Brechweinsteinlösung Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung ab, welche sich in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder lösen.

Schwefelwasserstoff ruft in sehr verdünnter Brechweinsteinlösung (1 : 200 bis 1 : 250) nur eine rote Färbung hervor; erst auf Zusatz einer Mineralsäure, von Chlornatrium und von anderen Salzen scheidet sich rotes Schwefelantimon: Sb^2S^3, aus. In konzentrierter wässeriger Lösung (bis 1 : 60) findet letztere Ausscheidung, auch ohne Mineralsäurezusatz, sofort statt. Aus der Lösung des Brechweinsteins in starker Salzsäure (1 : 100) scheidet Schwefelwasserstoff kein Schwefelantimon ab.

Ätzkali, Ätznatron, Ammoniakflüssigkeit, sowie die Lösung der Alkalicarbonate scheiden aus Brechweinsteinlösung weißes Antimonhydroxyd ab, welches sich in einem Überschuß von Kali- oder Natronlauge, nicht aber in der Lösung von Ammoniak oder Alkalicarbonat wieder löst. Auch Kalk- und Barytwasser rufen in Brechweinsteinlösung Fällungen hervor.

Die Salze der alkalischen Erdmetalle, sowie die vieler Schwermetalle scheiden aus gesättigter Brechweinsteinlösung Niederschläge ab, welche aufzufassen sind als Antimonylkaliumtartrat, in dem das Kalium durch jene Metalle ersetzt ist. Auf diese Weise entstehen z. B.: Calciumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^{III}O)O^6]^2Ca$, Baryumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^{III}O)O^6]^2Ba + H^2O$, Bleibrechweinstein: $[C^4H^4(Sb^{III}O)O^6]^2Pb$, Silberbrechweinstein: $C^4H^4Ag(Sb^{III}O)O^6 + H^2O$, Eisenbrechweinstein, Uranylbrechweinstein usw. Zink-, Eisenoxydul- und Kupfersulfat fällen die Brechweinsteinlösung nicht; Quecksilberchlorid wird in Quecksilberchlorür verwandelt; Kaliumchromat zu braunem Chromoxydsalz reduziert. Über das Verhalten des Brechweinsteins gegen Natriumthiosulfat s. I. anorg. Tl., S. 436.

Der Brechweinstein findet als Brechmittel und als Externum in Salben usw. arzneiliche, sowie als Beize in der Färberei Anwendung.

Prüfung. Der Brechweinstein bilde farblose Kristalle oder ein rein weißes, kristallinisches Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich in 15 Tln. Wasser zu einer vollkommen klaren, farblosen, schwach sauer reagie-

renden Flüssigkeit löst. Beigemengter Weinstein oder Weinsäure-Brechweinstein (s. oben) würde hierbei ungelöst bleiben.

Die 1 : 20 bereitete, mit Weinsäure angesäuerte Brechweinsteinlösung werde weder durch Chlorbaryum: Sulfate —, noch durch Silbernitrat: Chloride —, noch durch Ammoniumoxalat: Calciumsalz —, noch durch Chlorcalcium: Kalium-Antimonoxalat —, selbst auch bei längerem Stehen, getrübt.

Zur Prüfung auf fremde Metalle versetze man die 1 : 20 bereitete Brechweinsteinlösung mit so viel reiner Natronlauge, daß der anfänglich sich ausscheidende Niederschlag wieder gelöst wird, und füge alsdann starkes Schwefelwasserstoffwasser zu. Es trete weder Färbung noch Trübung ein: Blei, Kupfer, Eisen, Zink —.

Behufs Nachweis von Arsen löse man 0,5 g des zu prüfenden Brechweinsteins in 3 bis 4 g reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,124), füge das doppelte Volum an Bettendorfschem Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 515) zu und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es mache sich keine Braunfärbung oder Abscheidung brauner Flocken von Arsen bemerkbar.

Über die maßanalytische Bestimmung des Gehaltes an Sb^2O^3 im Brechweinstein, bezüglich den sich hieraus durch Rechnung ergebenden Gehalt an $C^4H^4K(SbO)O^6 + {}^1/_2\,H^2O$:

$$\underset{(288{,}4)}{Sb^2O^3} : 2\,[\underset{(664{,}6)}{C^4H^4K(Sb^{I}O)O^6} + {}^1/_2\,H^2O]$$

s. I. anorg. Tl., S. 416. Hiernach entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (= 0,0127 g J) 0,00721 g Sb^2O^3 oder 0,016615 g $[C^4H^4K(SbO)O^6 + {}^1/_2H^2O]$.

Zur Blaufärbung einer Lösung von 0,2 g Brechweinstein und 0,2 g Weinsäure in 100 ccm Wasser sind daher, nach Zusatz von 2 g gepulverten Natriumbicarbonats und etwas Stärkelösung, 12 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung erforderlich.

Spez. Gew. wässeriger Brechweinsteinlösungen bei 17,5° nach Streit:

Spez. Gew.	1,005	1,007	1,009	1,012	1,015	1,018
Proz.	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Spez. Gew.	1,022	1,027	1,031	1,035	1,038	1,041
Proz.	3,5	4	4,5	5	5,5	6

Das dem Antimonyl-Kaliumtartrat entsprechende Antimonyl-Natriumtartrat: $C^4H^4Na(Sb^{I}O)O^6 + {}^1/_2H^2O$, und Antimonyl-Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)(Sb^{I}O)O^6 + {}^1/_2H^2O$, gleichen sowohl in ihrer Bereitungsweise, als auch in ihren Eigenschaften im wesentlichen dem gewöhnlichen Brechweinstein.

Wismuttartrat: $C^8H^9BiO^{12} + 3H^2O$, bildet sich als ein weißes, in Wasser kaum lösliches Kristallmehl, wenn 20 Tle. frisch gefälltes, mit wenig Wasser angerührtes Wismuthydroxyd mit einer konzentrierten Lösung von 20 Tln. Weinsäure sechs Stunden lang in Berührung bleiben. Das gebildete Wismuttartrat ist schließlich mit Alkohol auszuwaschen. Es löst sich in Natronlauge und in Sodalösung (H. Telle).

Wismut-Kaliumtartrat: $C^4H^2KBiO^6$, entspricht in der Zusammensetzung dem bei 200° getrockneten Brechweinstein (s. oben). Dasselbe scheidet sich nach dem Kochen von Weinstein mit Wasser und überschüssigem Wismuthydroxyd und Eindampfen des Filtrats als ein weißes, kristallinisches Pulver ab.

Boryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(\overset{I}{B}O)O^6$, Borsäure-Weinstein. Der Borsäure-Weinstein ist im unreinen Zustande i. J. 1754 von Lasonne dargestellt und als *Crême de tartre soluble* in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Die Lösung von 1 Tl. Borsäure und 2 Tln. kalkfreien Weinsteins in 12 Tln. kochenden Wassers werde auf ein kleines Volum eingedampft und alsdann unter Umrühren mit Alkohol versetzt. Die ausgeschiedene Masse werde hierauf von der Mutterlauge getrennt, in wenig Wasser gelöst und die Lösung abermals mit Alkohol gefällt. Das so gewonnene Boryl-Kaliumtartrat werde gesammelt und in einer Porzellanschale im Wasserbade getrocknet:

$$\underset{(188{,}1)}{C^4H^5KO^6} + \underset{(62)}{H^3BO^3} = \underset{(214{,}1).}{C^4H^4K(\overset{I}{B}O)O^6} + 2\,H^2O$$

Eigenschaften. Das Boryl-Kaliumtartrat bildet eine weiße, amorphe, nicht hygroskopische, sauer reagierende und schmeckende Masse, welche in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich ist. Aus der wässerigen Lösung scheiden Mineralsäuren weder Borsäure noch Weinstein aus. Beim Erhitzen über 200° verwandelt sich das Boryl-Kaliumtartrat in Bor-Kaliumtartrat: $C^4H^2KBO^6$, welches in seiner Zusammensetzung dem bei 200° getrockneten Brechweinstein entspricht (s. S. 598).

Ein Gemenge aus Boryl-Kaliumtartrat mit Borsäure findet als *Tartarus solubilis* arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung dieses Präparates verdampfe man die filtrierte Lösung von 1 Tl. Borsäure und 2 Tln. Weinstein in 12 Tln. kochenden Wassers im Wasserbade zur Trockne und zerreibe den amorphen Verdampfungsrückstand nach dem Erkalten.

Borax-Weinstein, *Tartarus boraxatus, Kalium tartaricum boraxatum, Cremor tartari solubilis.* Der Borax-Weinstein ist zuerst von Le Fèvre i. J. 1728 bereitet und arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Der Borax-Weinstein der *Pharm. germ. Ed. IV.* wird erhalten durch Auflösen von 2 Tln. Borax und 5 Tln. kalkfreien Weinsteins in 15 Tln. heißen, destillierten Wassers, Filtrieren der so erzielten Lösung und Eindampfen derselben im Wasserbade, bis sich aus der heißen, zähen Masse durch Ausziehen dünne Blätter formen lassen. Letztere trockne man alsdann bei mäßiger Wärme noch vollständig aus, zerreibe sie zu Pulver und hebe dieses in wohlverschlossenen Gefäßen auf. Die Ausbeute an Borax-Weinstein beträgt nach obigen Mengenverhältnissen etwa 6 Tle.

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete Borax-Weinstein bildet ein weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, welches sich in gleich viel kaltem Wasser zu einer sauer reagierenden und schmeckenden Flüssigkeit löst. Dieser Borax-Weinstein ist kein einheitliches Produkt; es wäre denkbar, daß derselbe eine Verbindung von der Formel $C^8H^7K^2Na(B^IO)^2O^{12}$ enthielte, deren Bildung durch nachstehende Gleichung illustriert werden würde:

$$\underset{(752{,}4)}{4\,C^4H^5KO^6} + \underset{(382)}{(Na^2B^4O^7 + 10\,H^2O)} = \underset{(900{,}4)}{2\,[C^8H^7K^2Na(\overset{I}{B}O)^2O^{12}]} + 13\,H^2O.$$

Alkohol vom spez. Gew. 0,81 entzieht dem Borax-Weinstein sowohl Weinsäure als auch Borsäure. Mineralsäuren scheiden, in geringer Menge zugesetzt, aus der wässerigen Lösung des Präparates weder Borsäure noch Weinstein aus, deren Ausscheidung findet erst bei vermehrtem Säurezusatz, unter vollständiger Zersetzung des Präparates, statt. Weinsäure scheidet aus der Lösung des Borax-Weinsteins allmählich Weinstein aus. Die Abscheidung letzterer Verbindung findet auch statt bei längerer Aufbewahrung der wässerigen Lösung des Borax-Weinsteins.

Prüfung. Der Borax-Weinstein bilde ein weißes, trockenes Pulver, welches sich in der gleichen Menge Wasser vollkommen klar löst. Durch Vermischen mit einem mehrfachen Volumen starken Schwefelwasserstoffwassers erleide diese wässerige Lösung keine Veränderung, auch nicht auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Metalle —.

Die 1 : 10 bereitete wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates werde durch Ammoniumoxalatlösung, auch nach längerem Stehen, nicht getrübt: Calciumverbindungen —, ebensowenig werde in obiger Lösung durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: Sulfate —, eine Trübung hervorgerufen, salpetersäurehaltige Silbernitratlösung veranlasse nur eine schwache Trübung.

Der Borax-Weinstein und der Borsäure-Weinstein finden nur arzneiliche Anwendung.

Eisenweinstein, *Tartarus ferratus, Ferro-Kalium tartaricum.* Der Eisenweinstein wurde bereits im Anfange des 17. Jahrh. als *Tartarus chalybeatus* durch Angelus Sala dargestellt. Mit diesem Präparate stimmen im wesentlichen überein die später nach anderen Vorschriften bereiteten und als *Tartarus ferruginosus, Mars solubilis, Globuli martiales, Boules de Nancy,* Stahlkugeln usw. bezeichneten Produkte.

a) Roher Eisenweinstein.

Tartarus ferratus crudus.

Darstellung. 1 Tl. Eisenfeile und 5 Tle. rohen, gepulverten Weinsteins werden in einem irdenen Gefäße mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt und letzterer alsdann an einem mäßig warmen Orte, unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers, so lange digeriert, bis die Masse eine gleichmäßig schwarze Farbe angenommen hat und sich eine Probe derselben zum größten Teile in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst. Alsdann trockne man die Masse an einem mäßig warmen Orte vollständig aus und verwandle sie in ein Pulver.

Bei der Einwirkung von feuchtem Weinstein auf Eisenfeile entsteht unter Wasserstoffentwickelung zunächst eine weiße, körnige, in Wasser nur wenig lösliche Masse, welche im wesentlichen aus Eisenoxydul-Kaliumtartrat: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, besteht. Durch Einwirkung der Luft, welche man bei der Darstellung des Eisenweinsteins durch häufiges Umrühren und durch mäßiges Erwärmen zu fördern sucht, geht dieses zunächst gebildete, in Wasser schwer lösliche, weiße Salz allmählich in schwarzbraunes, leicht lösliches Ferryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(Fe^{I}O)O^6$ [Ferryl = $(Fe^{I}O)$], über. Steigt bei der Bereitung des Eisenweinsteins die Temperatur wesentlich über 50°, so findet eine Rückverwandlung des allmählich erzeugten Eisenoxydsalzes in Eisenoxydulsalz, auf Kosten der Weinsäure, statt.

Eigenschaften. Der rohe Eisenweinstein bildet ein amorphes Pulver von schwarzgrüner, mit der Länge der Zeit braun werdender Farbe. Derselbe besteht bei richtiger Bereitung zum größten Teile aus Ferryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(Fe^{I}O)O^6$, dem wechselnde Mengen von Eisenoxydul-Kaliumtartrat: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, metallischem Eisen, basischen Eisentartraten und Calciumtartrat (aus dem angewendeten rohen Weinstein stammend) beigemengt sind.

Prüfung. Der rohe Eisenweinstein sei in 16 Tln. kalten Wassers zum größten Teile mit schwärzlich-grüner Farbe löslich. Die Menge des Ungelösten betrage nicht mehr als 10 bis 15 Proz.

Der rohe Eisenweinstein dient besonders zur Herstellung der sogenannten Stahl- oder Eisenbäder.

b) Reiner Eisenweinstein: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.O(Fe^{I}O).\end{cases}$

Molekulargewicht: 259 (*259,08 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 18,53; H: 1,54; O: 37,06; K: 15,11; FeO: 27,76.)

Syn.: *Tartarus ferratus purus*, Ferryl-Kaliumtartrat.

Darstellung. Das aus 80 Tln. Eisenoxydsulfatlösung vom spez. Gew. 1,428 bis 1,430, oder aus 80 Tln. *Liquor ferri sesquichlorati* vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282, wie I. anorg. Tl., S. 844 angegeben, dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd werde mit 27 Tln. reinen, kalkfreien Weinsteins gemischt und die Masse alsdann unter Abschluß des Lichtes bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur so lange digeriert, bis das Eisenhydroxyd sich nahezu vollständig gelöst hat. Die Lösung werde hierauf filtriert und die braune Flüssigkeit bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft:

$$\underset{(376,2)}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(213,8)}{2\,Fe(OH)^3} = \underset{(518)}{2\,C^4H^4K(Fe^{I}O)O^6} + 4\,H^2O$$

Nicht selten bewirkt man das Trocknen des Eisenweinsteins auch derartig, daß man die zum dicken Sirup eingedampfte Lösung mittels eines Pinsels auf Glasplatten streicht und die Masse hierauf an einem mäßig warmen Orte austrocknen läßt. Der Eisenweinstein resultiert auf diese Weise in dünnen Lamellen — als Blätterpräparat —.

Bei der Darstellung des Eisenweinsteins ist die Einwirkung des Lichtes und eine über 50° liegende Temperatur zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Reduktion des Ferryl-Kaliumtartrats zu Ferro-Kaliumtartrat auf Kosten der Weinsäure stattfindet.

27 Tle. Weinstein werden nach obigen Angaben eine Ausbeute von etwa 38 Tln. Eisenweinstein liefern.

Eigenschaften. Der reine Eisenweinstein oder das Ferryl-Kaliumtartrat bildet eine schwärzlich-grüne Masse, welche in dünner Schicht (Lamellenform) das Licht mit rotbrauner Farbe durchläßt. In Wasser löst sich das Salz mit rotbrauner Farbe auf zu einer neutralen, etwas süßlich, kaum eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Eisenweinstein nicht löslich. Schon wenig über 100° erleidet das trockene Ferryl-Kaliumtartrat unter Abgabe von Wasser und Kohlensäureanhydrid, sowie unter Bildung von unlöslichen, Eisenoxydulsalz enthaltenden Verbindungen eine Zersetzung. Eine ähnliche Zersetzung vollzieht sich auch beim anhaltenden Kochen der wässerigen Auflösung des Präparates. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Eisenweinsteins ein basisches Eisensalz aus, welches sich in einem Überschuß der betreffenden Säure wieder auflöst.

Ätzende und kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, erst beim Kochen findet eine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt. Schwefelwasserstoff verursacht die Bildung von schwarzem Schwefeleisen; fügt man jedoch vorher Salzsäure zu, so erfolgt nur eine rein weiße Fällung von ausgeschiedenem Schwefel. Versetzt man die wässerige Lösung des Eisenweinsteins mit Ferrocyankalium- oder mit Rhodankaliumlösung, so tritt nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristische Blau-, bezüglich Rotfärbung ein, letztere erfolgen jedoch sofort auf Zusatz von etwas Salzsäure.

Prüfung. Die Reinheit des als innerliches Arzneimittel dienenden Eisenweinsteins charakterisiert sich durch die vollkommene Löslichkeit in 5 Tln. kalten Wassers, sowie durch das im vorstehenden angegebene Verhalten gegen Agenzien. Die Bestimmung des Eisengehaltes ist auf maßanaly-

tischem Wege auszuführen, s. S. 429. Derselbe betrage annähernd 21,5 Proz. Fe, bzw. 30,8 Proz. Fe^2O^3.

Ferryl-Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)(Fe^1O)O^6$, *Ferrum tartaricum ammoniatum*, wird, unter Anwendung von 24 Tln. saurem Ammoniumtartrat, entsprechend dem reinen Eisenweinstein (s. S. 603), dargestellt.

2. **Links-Weinsäure.** Die Links-Weinsäure, welche durch Zerlegung der Traubensäure (s. dort) gewonnen wird, stimmt in allen ihren Eigenschaften nahezu mit der Rechts-Weinsäure überein. Bei gleicher Kristallform und gleichen Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden sich diese beiden Säuren hauptsächlich nur durch das entgegengesetzte Auftreten der hemiëdrischen Flächen und durch entgegengesetztes Drehungsvermögen. Während die hemiëdrischen Flächen bei der Rechts-Weinsäure und bei den Rechts-Tartraten auf der rechten Seite der Kristalle liegen, befinden sich dieselben bei der Links-Weinsäure und bei den Links-Tartraten auf der linken. Die beiderseitigen Kristalle verhalten sich somit wie rechts zu links oder wie das Bild zum Spiegelbilde. Die Lösung der Links-Weinsäure und der Links-Tartrate dreht den polarisierten Lichtstrahl genau so weit nach links, als die Lösungen der Rechts-Weinsäure und der Rechts-Tartrate denselben unter den gleichen Bedingungen nach rechts ablenken.

Beim Erhitzen und gegen Agenzien verhalten sich Rechts- und Links-Weinsäure vollkommen gleich, ebenso liefern beide Säuren vollkommen entsprechende Salze mit gleichem Wassergehalt und von gleicher Löslichkeit. Nur in Verbindung mit optisch aktiven Basen treten zwischen Rechts- und Links-Weinsäure gewisse Verschiedenheiten auf. So macht sich z. B. in den beiderseitigen Salzen des Chinins, Cinchonins, Strychnins und Brucins sowohl eine Verschiedenheit in der Kristallform, als auch in dem Kristallwassergehalt und in der Löslichkeit bemerkbar.

3. **Inaktive Weinsäure.** (Mesoweinsäure, Antiweinsäure.) Die optisch inaktive Weinsäure entsteht, wie bereits S. 583 erwähnt, bei längerem Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Wasser auf 165°. Sie wird ferner, neben Traubensäure, gebildet beim Erhitzen von rechts-weinsaurem Cinchonin auf 175° (Pasteur), bei der Oxydation von Lävulose (Kiliani), Sorbin und Erythrit (Dessaignes) mit verdünnter Salpetersäure, bei der Oxydation der Maleïnsäure mittels verdünnter, kalter Kaliumpermanganatlösung (Kekulé, Anschütz), sowie bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure (Kekulé, Pasteur), neben Traubensäure (s. S. 577). Auch bei der Oxydation des Phenols in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat (bei 0°) wird inaktive Weinsäure gebildet (Döbner).

Die inaktive Weinsäure ist der Traubensäure sehr ähnlich. Sie kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in langen, prismatischen Kristallen, die schon im Exsikkator verwittern. Entwässert, schmilzt sie bei 140 bis 143°. Sie löst sich in 0,8 Tln. Wasser. Ihre Lösung, sowie die ihrer Salze ist ohne Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl. Von der ebenfalls optisch inaktiven Traubensäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie nicht, wie diese, direkt in aktive Weinsäure gespalten werden kann und ihre Lösung nicht durch Gipswasser gefällt wird. Wird die inaktive Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt, so geht sie zum Teil in Traubensäure über.

Das saure Kaliumsalz der inaktiven Weinsäure: $C^4H^5KO^6$, ist leicht in Wasser (1 : 8) löslich. Das Calciumsalz: $C^4H^4CaO^6 + 3H^2O$, das Silbersalz: $C^4H^4Ag^2O^6 + H^2O$, und das Bleisalz: $C^4H^4PbO^6 + H^2O$,

unterscheiden sich von den entsprechenden Rechts- und Linkstartraten im Wassergehalt.

4. **Traubensäure.** $C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O$ oder $[d\,C^4H^6O^6 + l\,C^4H^6O^6 + 2H^2O]$.
Acidum uvicum, Acidum paratartaricum, Paraweinsäure, Vogesensäure.

Die Traubensäure wurde i. J. 1822 von Kestner in Thann (an den Vogesen) bei der fabrikmäßigen Darstellung der Weinsäure entdeckt. Obschon aller rohe Weinstein kleine Mengen von traubensaurem Salz enthält, so werden doch die Hauptmengen der zuweilen in den Mutterlaugen von der Weinsäurefabrikation auftretenden Traubensäure erst durch Umwandlung von Weinsäure (beim Eindampfen ihrer Lösungen, namentlich bei Gegenwart von Tonerde) gebildet. Die der fabrikmäßig dargestellten Weinsäure bisweilen beigemengte Traubensäure läßt sich leicht von ersterer mechanisch trennen, da die Kristalle der Traubensäure bei gelinder Wärme verwittern und infolgedessen undurchsichtig werden, während die Weinsäurekristalle dabei ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahren.

Die Traubensäure wird ferner gebildet bei der Oxydation von Mannit, Dulcit, Inulin, Lävulose und Schleimsäure (s. auch S. 579) mit verdünnter Salpetersäure (Carlet, Hornemann, Kiliani), bei der Oxydation von Fumarsäure (Kekulé, Anschütz), Sorbinsäure und Piperinsäure mit Kaliumpermanganat (Döbner), beim Kochen der Isodibrombernsteinsäure (s. S. 571) mit Silberoxyd (V. Meyer, Demuth), sowie beim längeren Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Wasser auf 175° (Jungfleisch).

Auch durch Reduktion der Glyoxalsäure mit Zinkstaub und Essigsäure (Genvresse), sowie durch Kochen von Glyoxal (s. S. 365) mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure wird Traubensäure (Glycoweinsäure) gebildet (Strecker):

$$\underset{\text{Glyoxal}}{2\,C^2H^2O^2} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{4\,CNH} + 4\,HCl + 8\,H^2O = \underset{\text{Traubensäure.}}{C^8H^{12}O^{12}} + 4\,NH^4Cl$$

Werden 100 g Rechts-Weinsäure mit 350 g Ätznatron und 700 g Wasser zwei Stunden lang gekocht, so entstehen 50 g Traubensäure und etwa 30 g inaktive Weinsäure (Holleman).

Die Traubensäure kristallisiert in triklinen Prismen vom spez. Gew. 1,69, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Kristallwasser vollständig verlieren. Bei 20° löst sich die kristallisierte Säure in 4,84 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden und schmeckenden, optisch inaktiven Flüssigkeit. Wasserfrei schmilzt die Traubensäure bei 205 bis 206°.

Die Traubensäure ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Weinsäure, entsprechend der Formel $(d\,C^4H^6O^6 + l\,C^4H^6O^6 + 2H^2O)$. Vermischt man konzentrierte Lösungen beider Säuren, so tritt merkliche Erwärmung ein und findet sogleich eine Abscheidung reichlicher Mengen von Traubensäure statt. Ebenso entstehen traubensaure Salze, wenn man die Lösungen äquivalenter Mengen der Salze von Rechts- und Links-Weinsäure miteinander mischt. Schmilzt man ferner gleiche Gewichtsmengen der bei 48° schmelzenden Dimethyläther der Rechts- und Links-Weinsäure: $C^4H^4O^6(CH^3)^2$, zusammen, oder löst sie in Methylalkohol, so resultiert der bei 85° schmelzende Traubensäure-Dimethyläther. Um umgekehrt die Traubensäure in ihre beiden Komponenten wieder zu zerlegen, sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und läßt die Lösung des gebildeten Doppelsalzes langsam verdunsten. Hierbei scheiden sich unter 28° allmählich große rhombische Kristalle des Doppelsalzes: $C^4H^4Na(NH^4)O^6$

$+ 4\,H^2O$, aus, von denen die eine Hälfte rechtshemiëdrische Flächen zeigt und identisch ist mit Rechts-Natrium-Ammoniumtartrat, während die andere Hälfte der Kristalle, welche linkshemiëdrische Flächen besitzt $\left(\text{die Flächen } +\frac{P}{2} \text{ und } -\frac{P}{2} \text{ in Fig. 43 und 44}\right)$ genau das Spiegelbild der ersteren darstellt. Die Lösung des ersteren Salzes dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts und liefert bei der Zerlegung des durch Chlorcalcium gefällten Calciumsalzes Rechts-Weinsäure, während die des

Fig. 43.

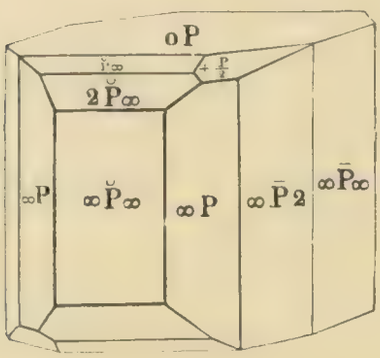
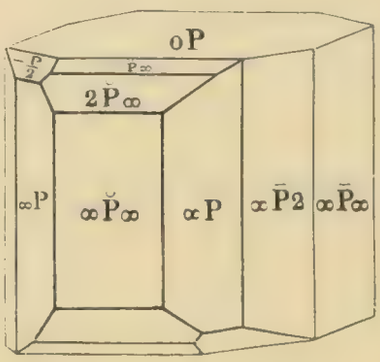


Fig. 44.



letzteren die Polarisationsebene gleich weit nach links ablenkt und bei entsprechender Behandlung Links-Weinsäure liefert (Pasteur).

Über 28° scheidet sich das traubensaure Natrium-Ammonium unverändert aus seiner Lösung ab.

Versetzt man ferner die Lösung der Traubensäure mit etwas Alkaliphosphat und einigen Sporen des Schimmelpilzes (*Penicillium glaucum*), so wird durch die Lebenstätigkeit desselben zunächst die Traubensäure in Rechts- und Links-Weinsäure gespalten und alsdann die Rechts-Weinsäure zersetzt, während die Links-Weinsäure dadurch nicht verändert wird (Pasteur).

Sättigt man die wässerige Traubensäurelösung mit Cinchonin, so scheidet sich schwer lösliches links-weinsaures Cinchonin aus, während leicht lösliches rechts-weinsaures Cinchonin in Lösung bleibt. Gerade umgekehrt verhält sich eine wässerige Lösung von traubensaurem Chinicin, indem sich aus derselben zunächst rechts-weinsaures Chinicin abscheidet (Pasteur).

Bei höherer Temperatur und gegen Agenzien verhält sich die Traubensäure der Weinsäure sehr ähnlich. Chlorcalcium- und Gipslösung erzeugen jedoch in wässeriger Traubensäurelösung allmählich einen Niederschlag von traubensaurem Calcium, welches in Essigsäure und in Salmiaklösung unlöslich ist, während freie Weinsäure jene Lösung nicht fällt, und ferner das aus Tartraten abgeschiedene Calciumtartrat in Essigsäure und in Salmiak löslich ist (s. S. 584).

Die traubensauren Salze — Racemate — sind im allgemeinen den entsprechenden weinsauren Salzen sehr ähnlich. Dieselben zeigen jedoch nie hemiëdrische Flächen und ihre Lösung ist optisch inaktiv.

Saures Kaliumracemat: $[C^4H^5KO^6]^2$, bildet rhombische, 1 : 180 bei 19° lösliche Kristalle. Neutrales Kaliumracemat: $[C^4H^4K^2O^6 + 2\,H^2O]^2$, kristallisiert monoklin; es ist in Wasser leicht löslich. Calciumracemat: $[C^4H^4CaO^6 + 4\,H^2O]^2$, bildet nadelförmige, in Essigsäure unlösliche Kristalle.

Die mit der Weinsäure homologen Säuren, welche durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Dibromsubstitutionsprodukte der entsprechenden Säuren der Oxalsäurereihe dargestellt werden (s. S. 577), sind bis jetzt nur von geringem praktischen Interesse.

β-,γ-Dioxyglutarsäure: $CH(OH)—CH(OH)—CH^2(CO.OH)^2$, schmilzt bei 155°, α-,γ-Dioxyglutarsäure: $CH(OH)—CH^2—CH(OH)(CO.OH)^2$, erweicht unter Wasserverlust gegen 106°. Dioxyadipinsäure: $C^6H^{10}O^6$, Dioxykorksäure: $C^8H^{14}O^6$, und Dioxysebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^6$, bilden sirupartige, schwer kristallisierbare, in Wasser leicht lösliche Massen.

ι) Zweibasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n-2}O^7$.

Zu dieser Gruppe von Alkoholsäuren, den Trioxydicarbonsäuren, gehören folgende Verbindungen:

Links-Trioxyglutarsäure (Aposorbinsäure): $C^5H^8O^7$, oder $C^3H^3(OH)^3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Dieselbe entsteht neben Traubensäure und inaktiver Weinsäure bei der Oxydation des Sorbins, der Links-Arabinose (s. S. 308) und des Isodulcits (s. S. 310) mittels Salpetersäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche, linksdrehende Blättchen, die gegen 127° unter Zersetzung schmelzen. Rechts-Trioxyglutarsäure wird in entsprechender Weise aus Rechts-Arabinose gebildet. Rechtsdrehende, bei 127° schmelzende Blättchen. [d+l]-Trioxyglutarsäure schmilzt bei 154°. Inaktive Trioxyglutarsäure entsteht bei der Oxydation der Xylose (s. S. 308) mit Salpetersäure; farblose Tafeln vom Schmelzp. 154°. Eine hiermit isomere Säure, welche leicht in das bei 171 bis 172° schmelzende Anhydrid: $C^5H^6O^6$, übergeht, wird durch Oxydation der Ribonsäure (s. S. 563) mit Salpetersäure erhalten.

Trioxyadipinsäure: $C^6H^{10}O^7$ oder $C^4H^5(OH)^3(CO.OH)^2$, entsteht durch Oxydation des Metasaccharins (1 Tl.) mit Salpetersäure (2 Tle. von 1,2 spez. Gew.). Blättchen, bei 146° schmelzend. Ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther löslich.

Saccharonsäure: $C^4H^5(OH)^3(CO.OH)^2$, wird durch Oxydation des Saccharins (s. S. 563) mit starker Salpetersäure gebildet. Farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die leicht unter Abspaltung von Wasser in die einbasische, linksdrehende, bei etwa 150° schmelzende Lactonsäure, das Saccharon: $C^6H^8O^6$, übergehen. Parasaccharin (s. S. 564) liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 die bei 159 bis 160° schmelzende Lactonsäure: Parasaccharon: $C^6H^8O^6$ (Kiliani).

Glycuronsäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CH:O\end{cases}$, ist als der Aldehyd der Rechts-Zuckersäure aufzufassen. Dieselbe entsteht neben Euxanthon beim Erhitzen der Euxanthinsäure (s. dort) mit 2 proz. Schwefelsäure auf 140°. Sie tritt ferner als Spaltungsprodukt der Urochloralsäure (s. S. 356), der Urobutylchloralsäure (s. S. 364), der Camphoglycuronsäure: $C^{16}H^{24}O^8$, der Phenylglycuronsäure usw. beim Kochen mit verdünnten Säuren auf. Letztere Verbindungen finden sich im Harn und im Blut nach dem Genuß von Chloral, Butylchloral, Campher, Phenol. Diese Glycuronsäureabkömmlinge entstehen wahrscheinlich im Organismus durch Vereinigung dieser Hydroxylverbindungen mit Traubenzucker unter Abspaltung von Wasser und darauffolgender Oxydation der hierdurch zunächst gebildeten, nicht giftigen Glycoside. Glycuronsäure entsteht ferner bei der Reduktion der Rechts-Zuckersäure mit Natriumamalgam — Sirup. Geht beim Erwärmen leicht in eine Lactonsäure, $C^6H^8O^6$, über, die in farblosen, bei 175 bis 178° schmelzenden, rechtsdrehenden: ($[\alpha]_D = +18{,}25$) (Tollens), Tafeln kristallisiert: Glycuron. Durch Bromwasser wird die Glycuronsäure in Rechts-Zuckersäure, durch Salpetersäure oder Chromsäure in Camphersäure verwandelt. Dieselbe reduziert Fehlingsche Kupferlösung. Natriumamalgam führt bei längerer Einwirkung die Glycuronsäure schließlich in Rechts-Gulonsäure (s. S. 565)

über. Beim Destillieren mit Salzsäure entsteht Furfurol, bei intensiver Fäulnis l-Xylose.

Zum Nachweis der Glycuronsäure dient das schwer lösliche, gelbrote Para-Bromphenylhydrazon, Schmelzp. 151°, welches beim Erwärmen mit salzsaurem Para-Bromphenylhydrazin und Natriumacetat gebildet wird. Versetzt man ferner 5 bis 6 ccm Harn mit 0,5 bis 1 ccm alkoholischer Naphtoresorcinlösung (1 : 100) und einem der Gesamtflüssigkeit gleichen Volumen Salzsäure von 1,19 spez. Gew., läßt hierauf 1 Minute lang gelinde kochen, stellt dann die Flüssigkeit 4 Minuten lang beiseite und läßt hierauf unter einem Wasserstrahl erkalten, so nimmt der damit geschüttelte Äther (das gleiche Volumen) eine blaue, blauviolette oder rotviolette Färbung an (Tollens).

$\varkappa$) Zweibasische und sechsatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^8 \text{ oder } C^nH^{2n-4}\begin{cases}(OH)^4\\(CO.OH)^2.\end{cases}$$

Dioxyweinsäure: $C^4H^6O^8$ oder $C^2(OH)^4(CO.OH)^2$, Tetraoxybernsteinsäure, entsteht durch Einwirkung von N^2O^3 auf eine abgekühlte ätherische Lösung von Brenzcatechin, Guajacol, Protocatechusäure und Nitroweinsäure. Sie wird ferner gebildet, wenn man eine ätherische, 1:1 bereitete Lösung von Nitroweinsäure (s. S. 582) mit wenig Alkohol, der zuvor mit N^2O^3 gesättigt ist, versetzt und die Mischung einige Tage stehen läßt. Beim Schütteln mit Sodalösung scheidet sich dann das schwer lösliche Natriumsalz der Dioxyweinsäure: $C^4H^4Na^2O^8 + 2H^2O$, aus. Die Säure selbst schmilzt bei 114° unter Zersetzung. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält sich die Dioxyweinsäure als Diketonsäure, d. h. als eine die Ketongruppe: CO, zweimal enthaltende Säure (I). Das Natriumsalz der Disulfosäure ihres Phenylhydrazons (II) findet als gelber Farbstoff: Tartrazin, Verwendung.

(I) $\begin{matrix}CO—CO.OH\\|\\CO—CO.OH\end{matrix} + 2H^2O.$ (II) $\begin{matrix}HO.OC—C:N^2H—C^6H^4.SO^3Na\\|\\HO.OC—C:N^2H—C^6H^4.SO^3Na\end{matrix}$.

Die weiteren Säuren, welche dieser Gruppe von Alkoholsäuren angehören, sind als stereoisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen; sie entsprechen der Formel $C^6H^{10}O^8$ oder $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefern sie Adipinsäure (s. S. 531).

Rechts-Zuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$, entsteht bei der Oxydation von Rechts-Gluconsäure, Rohrzucker, Mannit, Traubenzucker, Stärke und anderen Kohlehydraten mittels Salpetersäure, sowie von Glycuronsäure mit Bromwasser. Zur Darstellung erwärmt man 2 Tle. Rohrzucker mit 7 Tln. Salpetersäure von 1,27 spez. Gew. bis zur beginnenden Gasentwickelung, läßt dann die Flüssigkeit auf 50° abkühlen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Entwickelung rotbrauner Dämpfe aufgehört hat. Die Masse wird mit einem halben Volum Wasser verdünnt, die Lösung von der auskristallisierten Oxalsäure getrennt, mit K^2CO^3 neutralisiert und dann mit Essigsäure stark angesäuert. Nach längerem Stehen scheidet sich saures zuckersaures Kalium: $C^6H^9KO^8$, aus, welches durch Umkristallisieren zu reinigen ist (Heintz). Die freie Säure kann aus dem Cadmiumsalz (aus dem neutralen Kaliumsalz durch $CdCl^2$ gefällt) durch H^2S abgeschieden werden. Sie bildet eine gummiartige, nicht kristallisierbare, zerfließliche Masse, welche auch in Alkohol leicht löslich ist. Wenig über 100° beginnt die Zuckersäure bereits sich unter Bräunung zu zersetzen. Bei längerem Stehen der sirupförmigen

Zuckersäure geht dieselbe in das bei 130 bis 132° schmelzende, rechtsdrehende Anhydrid: $C^6H^8O^7$, über. Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch dieselbe reduziert. Bei weiterer Oxydation geht die Zuckersäure zunächst in Rechts-Weinsäure und schließlich in Oxalsäure über. HJ und Phosphor erzeugen Adipinsäure, Natriumamalgam und Wasser Glycuronsäure. Das saure zuckersaure Kalium: $C^6H^9KO^8$, und das saure zuckersaure Ammonium: $C^6H^9(NH^4)O^8$, sind in kaltem Wasser schwer löslich und daher leicht kristallisierbar.

Die bei der Oxydation der Links-Gluconsäure, bzw. der inaktiven Gluconsäure (s. S. 565) mit Salpetersäure gebildete Links-Zuckersäure und inaktive Zuckersäure sind der gewöhnlichen Rechts-Zuckersäure bis auf das optische Verhalten sehr ähnlich.

Norisozuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$, entsteht aus salzsaurem Glycosamin (s. dort) durch Oxydation mit Salpetersäure. Sirup, welcher beim Kochen in das früher als Isozuckersäure bezeichnete Anhydrid: $C^6H^8O^7$, übergeht. Dieses Anhydrid bildet farblose, rechtsdrehende, leicht lösliche, bei 185° schmelzende, rhombische Kristalle. Bei der Destillation zerfällt es in CO^2, H^2O und Brenzschleimsäure.

Links-Mannozuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$ (Metazuckersäure), wird durch Oxydation von Links-Arabinosecarbonsäure oder Links-Mannonsäure (s. S. 565) mit Salpetersäure gebildet. Geht leicht in das linksdrehende Lacton, $C^6H^6O^6 + 2H^2O$, über, welches wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 180° schmilzt.

Die durch Oxydation von Rechts-Mannit, -Mannose und -Mannonsäure mit Salpetersäure gebildete Rechts-Mannozuckersäure geht ebenfalls leicht in ein bei 180 bis 192° schmelzendes, rechtsdrehendes Anhydrid: $C^6H^6O^6 + 2H^2O$, über. Das Anhydrid der inaktiven Mannozuckersäure: $C^6H^6O^6$, welches durch Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Mannozuckersäureanhydrid entsteht, bildet lange, bei 190° schmelzende Prismen.

Über Parazuckersäure s. Glycyrrhizin.

Rechts- und Links-Idozuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$, bilden sirupartige Massen, die durch Oxydation der +- und —-Idose (s. dort) mit Salpetersäure entstehen.

Schleimsäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Diese mit den Zuckersäuren isomere Säure entsteht bei der Oxydation von Milchzucker, Galactose, Dulcit und von fast allen Gummiarten und Pflanzenschleimen mittels Salpetersäure. Zur Darstellung erwärmt man 100 g Milchzuckerpulver mit 1200 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. auf dem Wasserbade, dampft bis zu 200 ccm ein, läßt erkalten, fügt 200 ccm Wasser zu, filtriert nach einigen Tagen die ausgeschiedene Schleimsäure ab und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Ausbeute 30 Proz. (Tollens). Sie bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, in heißem Wasser schwer löslich ist. Die Schleimsäure schmilzt unter Zersetzung bei 210° und geht bei stärkerem Erhitzen in Furfurancarbonsäuren: $C^4H^3O—CO.OH$, Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, und in wenig Isopyroschleimsäure, $C^5H^4O^3$, über: $C^6H^{10}O^8 = C^5H^4O^3 + CO^2 + 3H^2O$.

Die Pyro- oder Brenzschleimsäure kristallisiert in farblosen Blättchen oder Nadeln, welche bei 134° schmelzen und bereits unterhalb dieser Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Die damit isomere Isopyroschleimsäure schmilzt schon bei 82° und sublimiert bereits unterhalb 100°.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in ihr Anhydrid, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Paraschleimsäure, $C^6H^8O^7$, über. Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus Schleimsäure zunächst Traubensäure und aus dieser schließlich Oxalsäure. HJ und Phosphor erzeugen Adipinsäure.

Die Schleimsäure reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Dieselbe ist optisch inaktiv. Mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100° längere Zeit erhitzt, oder lange Zeit mit verdünnter Mineralsäure gekocht, liefert die Schleimsäure Furfurandicarbonsäure oder Dehydroschleimsäure: $C^4H^2O(CO.OH)^2$. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle. Sublimiert ohne zu schmelzen.

Durch dreistündiges Erhitzen mit wässeriger Pyridinlösung auf 140° geht die Schleimsäure in die damit isomere, bei 166 bis 171° schmelzende Alloschleimsäure über. Dieselbe löst sich in 10 bis 12 Tln. siedenden Wassers. Mit der Schleimsäure ist ferner die leicht lösliche, bei 158° schmelzende, rechtsdrehende Taloschleimsäure, welche durch Oxydation von Talonsäure (s. S. 565) mit Salpetersäure gebildet wird, isomer.

λ) Dreibasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n-4}O^7 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}OH\\(CO.OH)^3.\end{cases}$$

(Citronensäurereihe.)

Von dreibasischen und vieratomigen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-4}O^7$ ist nur die Citronensäure: $C^6H^8O^7$ oder $C^3H^4(OH)(CO.OH)^3$, von praktischem Interesse. Dieselbe ist aufzufassen als die Oxysäure der dreibasischen Tricarballylsäure (s. S. 534):

$CH^2—CO.OH$ $\vert$ $CH—CO.OH$ $\vert$ $CH^2—CO.OH$	$CH^2—CO.OH$ $\vert$ $C(OH)—CO.OH$ $\vert$ $CH^2—CO.OH$
Tricarballylsäure $C^3H^5(CO.OH)^3$	Oxytricarballylsäure oder Citronensäure $C^3H^4(OH)(CO.OH)^3$.

Das niedrigere Homologe der Citronensäure: $C^5H^6O^7$, entsteht nach Durand durch successive Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Oxalessigäther (s. S. 577). Sirup.

Citronensäure:

$$C^6H^8O^7 + H^2O \text{ oder } C^3H^4(OH)(CO.OH)^3 + H^2O.$$

Molekulargewicht: 210 (*210,08 O = 16*).

(In 100 Tln.: C: 34,27; H: 3,84; O: 53,31; H^2O: 8,58.)

Syn.: *Acidum citricum*, Oxytricarballylsäure.

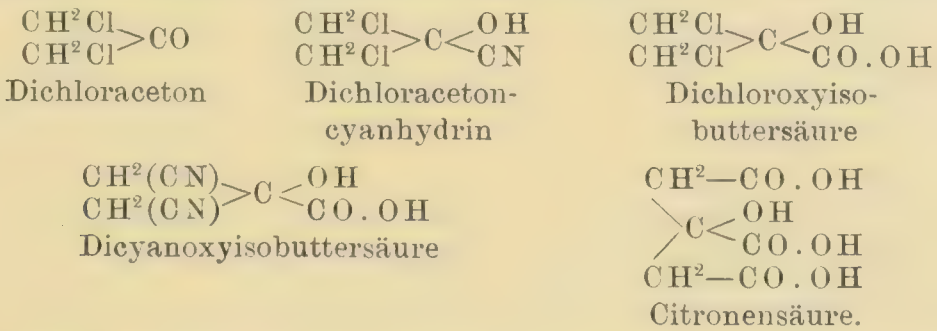
Geschichtliches. Die Citronensäure ist aus Citronensaft i. J. 1874 durch Scheele im kristallisierten Zustande dargestellt worden, nachdem Retzius bereits 1776 ihre Verschiedenheit von der Weinsäure dargetan hatte. Ihre chemische Natur ist zuerst von Liebig und von Pebal aufgeklärt worden.

Vorkommen. Die Citronensäure findet sich sowohl im freien Zustande, als auch gebunden an Kalium und Calcium, häufig begleitet

von Weinsäure und von Äpfelsäure, sehr verbreitet in der Natur vor. Frei und mit wenig oder gar keiner Äpfelsäure vermischt, kommt die Citronensäure vor in den Früchten von *Vaccinium Vitis Idaea* (Preißelbeere), *Vaccinium oxycoccus*, *Ribes rubrum*, *Prunus padus* und besonders rein und reichlich in den nicht ganz reifen Früchten der echten Citrone (*Citrus medica*), der Limone (*Citrus limonum*) und der Bergamotte (*Citrus bergamia*). Die Citronensäure findet sich jedoch nicht allein in zahlreichen Beeren- und anderen Früchten, wie z. B. in den Kirschen, Hagebutten, Himbeeren, Stachel-, Erd-, Maul-, Heidelbeeren, den Tamarinden usw., sondern auch in Wurzeln, Blättern und Rinden verschiedener Pflanzen. So kommt sie z. B. vor, gebunden an Kalium und Calcium, in den Blättern von *Cerasus acida*, *Aconitum lycoctonum*, *Nicotiana tabacum*, *Lactuca sativa* und *virosa*, *Chelidonium majus* usw., in den Knollen der Kartoffel, von *Helianthus tuberosus* und *Dahlia pinnata*, in den Zwiebeln von *Allium cepa*, in den Runkelrüben, in der Krappwurzel, in der Rinde von *Pyrus malus*, von *Aesculus hippocastanum*, in den Eicheln, in dem Samen der Lupinen, Erbsen, Bohnen, Wicken usw.

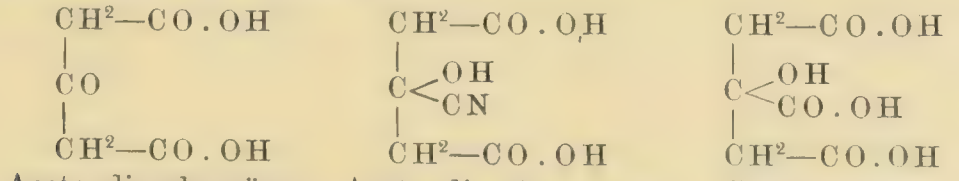
In kleiner Menge (nach Vaudin 1 bis 1,5 g im Liter) findet sich die Citronensäure, gebunden an Calcium, auch als normaler Bestandteil der Kuhmilch (Soxhlet, Henkel), sowie auch der Frauenmilch (Scheibe).

Bildung. Die künstliche Darstellung der Citronensäure kann in folgender Weise zur Ausführung gelangen: 1. Symmetrisches Dichloraceton werde durch Erwärmen mit konzentrierter, wässeriger Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin übergeführt, dieses durch Kochen mit Salzsäure in Dichloroxyisobuttersäure verwandelt, aus letzterer durch Einwirkung von Cyankalium Dicyanoxyisobuttersäure und aus dieser durch Kochen mit Salzsäure schließlich Citronensäure gebildet (Grimaux, Adam):



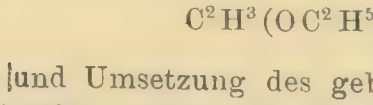
Dichloraceton — Dichloracetoncyanhydrin — Dichloroxyisobuttersäure — Dicyanoxyisobuttersäure — Citronensäure.

2. Durch successive Behandlung von Acetondicarbonsäure mit Blausäure und Salzsäure (Dünschmann):



Acetondicarbonsäure — Acetondicarbonsäurecyanhydrin — Citronensäure.

3. Auch durch Behandlung des Triäthyläthers der Apfelsäure:



mit Natrium und Umsetzung des gebildeten natriumhaltigen Produktes mit Monobromessigäther wird nach Andreoni Citronensäure, bezüglich deren

Äthyläther, gebildet. Letztere Verbindung entsteht nach Laurence auch bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromessigsäure- und Oxalessigsäureäthyläther (s. S. 577).

Citronensäure wird ferner gebildet bei der Gärung von Traubenzuckerlösung durch *Citromyces glaber* und *C. Pfefferianus*, sowie durch *Penicillium luteum* und *Mucor piriformis* (C. Wehmer).

Darstellung. Zur technischen Gewinnung von Citronensäure dient ausschließlich der Saft der unreif abfallenden oder sonst als solche nicht verkäuflichen Citronen, welcher etwa 6 bis 8 Proz. freier Citronensäure neben kleinen Mengen citronensaurer Salze enthält. Der Citronensaft[1]) wird am Produktionsorte (Italien, Sizilien, Spanien, Sandwich- und Gesellschaftsinseln) nur zum kleinsten Teile direkt auf Citronensäure verarbeitet, sondern wird meist im eingedampften Zustande oder in Gestalt von trockenem Calciumcitrat in den Handel gebracht, um alsdann in Deutschland, England, Frankreich, San Francisco usw. weiter verarbeitet zu werden.

Behufs Gewinnung von Calciumcitrat werden die geschälten Citronen zunächst ausgepreßt oder, nach dem Zerreißen durch Maschinen, in Zentrifugen ausgeschleudert. Hierauf wird der Citronensaft mit Eiweiß geklärt und in der Kochhitze so weit mit Kreide und schließlich mit Kalkmilch neutralisiert, daß die Flüssigkeit nur noch sehr schwach saure Reaktion zeigt. Der auf diese Weise erzeugte dichte, kristallinische Niederschlag: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O$, welcher in kaltem Wasser leichter löslich ist als in kochendem, wird alsdann von der siedenden Flüssigkeit getrennt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, mit Zentrifugen ausgeschleudert und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Überschusse in der Wärme zersetzt:

$$[(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O] + 3\,H^2SO^4 = 2\,[C^6H^8O^7 + H^2O] + 3\,CaSO^4 + 2\,H^2O$$

Calciumcitrat — Citronensäure.

Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennte und geklärte Citronensäurelösung wird anfänglich auf freiem Feuer, schließlich im Vakuum zur Kristallisation eingedampft, und die abgeschiedenen Kristalle werden alsdann durch Umkristallisation, unter Benutzung von Tierkohle, gereinigt.

Eigenschaften. Die Citronensäure kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser: $C^6H^8O^7 + H^2O$, in großen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen vom spez. Gew. 1,617. An trockener Luft erleiden die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei 30 bis 40°, sowie beim Aufbewahren über Schwefelsäure tritt jedoch oberflächliche Verwitterung ein. Die zunächst bei 30 bis 40° getrocknete

[1]) Als echt und normal zusammengesetzt gilt ein Citronensaft, der nur aus Citronen gepreßt, ev. der Gärung überlassen, dann nach Zusatz von Alkohol oder Talkpulver filtriert und schließlich durch Erhitzen keimfrei gemacht ist. Alkoholfrei zeigt derselbe ein spez. Gewicht von 1,034 bis 1,046. 100 ccm enthalten 8,19 bis 11,27 g Extrakt; 6,43 bis 7,71 g Citronensäure (wasserfrei); 0,4 bis 0,6 g Asche; 0,038 bis 0,073 g Stickstoff; 0,019 bis 0,031 g P^2O^5; 0,011 bis 2,55 g Zucker (als Invertzucker berechnet). Der Extraktrest: [Extrakt — (Citronensäure + Zucker)] beträgt 1,576 bis 2,274 g. Die Asche erfordert zur Neutralisation 5 bis 7,4 ccm Normal-Salzsäure (Beythien, Bohrisch). Glycerin ist in nicht vergorenem Citronensaft gar nicht, in vergorenem nur in sehr kleinen Mengen enthalten. Das Extrakt ist durch Ermittelung des spez. Gew. des alkoholfreien Citronensaftes bei 15° zu ermitteln (Farnsteiner); Gramm Extrakt in 100 ccm:

1,034	1,036	1,038	1,040	1,042	1,044	1,046 spez. Gew.
8,130	8,614	9,098	9,582	10,068	10,554	11,04 g Extrakt.

Säure verliert ihr Kristallwasser vollständig bei 100°. In sehr feuchter Atmosphäre zerfließt sie oberflächlich.

Die kristallisierte Citronensäure sintert schon bei 70 bis 75° zusammen, die von Kristallwasser befreite Säure schmilzt erst bei 153 bis 154°.

Die Citronensäure löst sich in $^3/_4$ Tl. kalten und in $^1/_2$ Tl. kochenden Wassers zu einer optisch inaktiven, stark sauer reagierenden, angenehm sauer schmeckenden Flüssigkeit. Aus der bei 100° gesättigten Lösung scheiden sich beim raschen Abkühlen wasserfreie Kristalle: $C^6H^8O^7$, aus. Das gleiche geschieht, wenn man die wässerige Lösung der Citronensäure durch Siedenlassen so weit eindampft, bis die Temperatur derselben auf 130° gestiegen ist, und dann erkalten läßt. Diese wasserfreie Citronensäure kann aus Wasser umkristallisiert werden, ohne daß sie wieder Kristallwasser aufnimmt.

Das spez. Gew. der wässerigen Citronensäurelösung beträgt nach Gerlach bei 15°:

Proz. ($C^6H^8O^7 + H^2O$):	5	10	15	20	25
Spez. Gew.	1,0186	1,0392	1,0588	1,0805	1,1014
Proz. ($C^6H^8O^7 + H^2O$):	30	35	40	45	50
Spez. Gew.	1,1244	1,1467	1,1709	1,1947	1,2204

An Alkohol von 90 Proz. erfordert die Citronensäure zur Lösung eine gleiche Gewichtsmenge, an offizinellem Äther ist hierzu etwa die 50 fache Menge erforderlich.

Wird die Citronensäure auf 175° erhitzt, so geht sie unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure: $C^6H^6O^6$, über:

$$C^6H^8O^7 = H^2O + C^6H^6O^6.$$

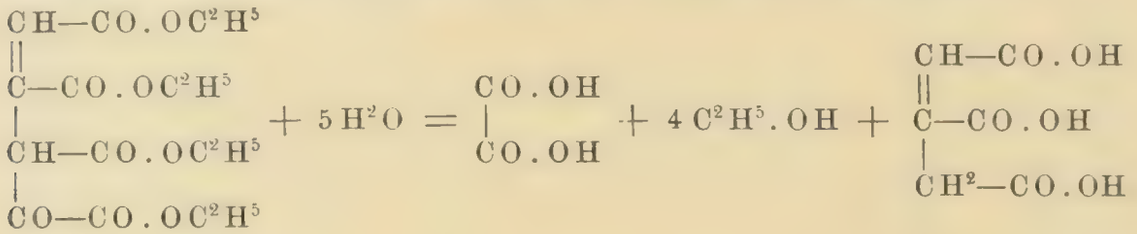
Letztere Säure wird aus der Citronensäure auch gebildet durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 140°, oder durch Kochen von Citronensäure mit mäßig verdünnter Schwefelsäure.

Die Aconitsäure: $C^6H^6O^6$ oder $C^3H^3(CO.OH)^3$ [1]), findet sich als Calciumsalz in dem Kraute der Aconitumarten (Peschier), sowie in *Adonis vernalis* (Linderos), in *Delphinium consolida* (Wicke), *Equisetum fluviatile* (Baup), *Achillea Millefolium* (Zanon), im Rüben-, Sorghum- und Zuckerrohrsaft, im Kolonialzucker (Behr) usw. Die durch Erhitzen der Citronensäure dargestellte Aconitsäure (am geeignetsten durch Erhitzen in einer Retorte bis zum Auftreten öliger Streifen im Halse und Ausziehen des erkalteten Rückstandes mit Äther) ist mit der natürlich vorkommenden identisch. Noch

---

[1]) Isomer mit der Aconitsäure sind: Pseudoaconitsäure: $C^6H^6O^6$, Schmelzpunkt 220°, sowie die im freien Zustande nicht bekannten Säuren: Isoaconitsäure, Aceaconitsäure und Citracetsäure. Weiter sind damit isomer die beiden geometrisch isomeren Trimethylentricarbonsäuren: $HO.OC—HC\begin{cases} CH—CO.OH \\ | \\ CH—CO.OH \end{cases}$, von denen Γ cis, cis bei 152°, Γ cis, trans (s. S. 61), bei 220° schmilzt, sowie die Isotrimethylentricarbonsäure: $CH^2\begin{cases} C(CO.OH)^2 \\ | \\ CH—CO.OH \end{cases}$, Schmelzp. 184°.

leichter läßt sich die Aconitsäure durch vier- bis sechsstündiges Kochen am Rückflußkühler von 100 g Citronensäure mit 50 g Wasser und 100 g H^2SO^4 darstellen. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Aconitsäure. Synthetisch läßt sich die Aconitsäure darstellen durch Kochen des Triäthyläthers der Aconitoxalsäure mit 3 proz. alkoholischer Kalilauge (Claisen). Dieser Äther wird erhalten durch gelindes Erwärmen von 37 g Oxalessigäther (s. S. 577) mit 20 g Kaliumacetat und 20 g Wasser und Ansäuern der klar gewordenen Mischung mit verdünnter Schwefelsäure:



Aconitoxalsäureäther — Aconitsäure.

Die Aconitsäure kristallisiert in weißen Blättchen oder Körnern, welche sich in Wasser (1 : 5,5), Alkohol und Äther leicht lösen und bei 191° schmelzen. Die Aconitsäure ist dreibasisch. Naszierender Wasserstoff führt dieselbe in Tricarballylsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$ über (s. S. 534).

Wird die Citronensäure höher als 175° erhitzt, so geht die zunächst durch Wasserabspaltung gebildete Aconitsäure (s. oben), unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Itaconsäure und die ihr isomere Citraconsäure — Brenzcitronensäuren —, bezüglich deren Anhydrid über:

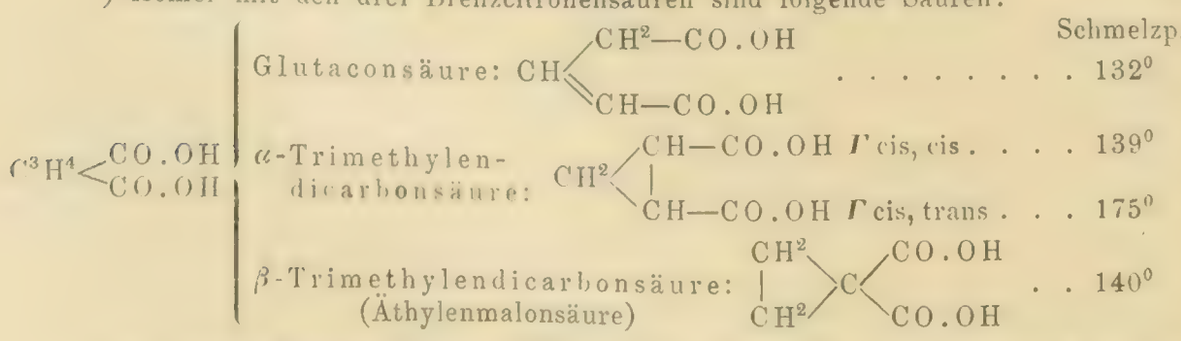
$C^6H^6O^6 = CO^2 + C^5H^6O^4$
Aconitsäure — Itaconsäure; Citraconsäure.

$C^5H^6O^4 = H^2O + C^5H^4O^3$
Itaconsäure; Citraconsäure — Citraconsäureanhydrid.

Die Itaconsäure: $C^5H^6O^4$, kristallisiert in rhombischen Oktaedern, die bei 161° schmelzen und bei 10° sich in 17 Tln. Wasser, schwer dagegen in Äther lösen. Die Citraconsäure: $C^5H^6O^4$, bildet glänzende, bei 91° schmelzende, vierseitige Blätter, die sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser und auch sehr leicht in Äther lösen.

Isomer mit diesen beiden Brenzcitronensäuren, jedoch nur stereoisomer mit der Citraconsäure ist die Mesaconsäure: $C^5H^6O^4$[1]), welche durch längeres Kochen von Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure oder mit konzentrierter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure, sowie durch längeres Kochen von Itaconsäure und Citraconsäure mit Natronlauge von 10 Proz. gebildet wird. Letztere kristallisiert in glänzenden, bei 202° schmelzenden Nadeln,

[1]) Isomer mit den drei Brenzcitronensäuren sind folgende Säuren:



Diese sieben isomeren Säuren $C^3H^4(CO.OH)^2$ sind einesteils homolog mit der

die sich in 38 Tln. Wasser von 18° lösen. In Äther ist sie leichter löslich als die Itaconsäure, schwerer löslich aber als die Citraconsäure.

Bei der Destillation liefern diese drei isomeren Säuren sämtlich das bei 213° siedende, ölige Citraconsäureanhydrid: $C^3H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. Durch naszierenden Wasserstoff gehen sie sämtlich in gewöhnliche Brenzweinsäure: $C^3H^6(CO.OH)^2$ (s. S. 530), über, während sie durch Einwirkung von Brom drei durch ihre Löslichkeitsverhältnisse verschiedene Dibrombrenzweinsäuren: $C^3H^4Br^2(CO.OH)^2$, liefern.

Die Konstitution der drei Brenzcitronensäuren kommt durch folgende Formeln zum Ausdruck:

$CH^2{=}C(CO.OH)-CH^2-CO.OH$	$CH^3-C(CO.OH)=C(H)-CO.OH$	$CH^3-C(CO.OH)=C(H)-CO.OH$
Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure)	Mesaconsäure (Methylfumarsäure)	Citraconsäure (Methylmaleïnsäure).

Bei raschem Erhitzen an der Luft verkohlt die Citronensäure unter Entwickelung eines eigentümlichen, brenzlichen Geruches, welcher jedoch abweicht von dem der verkohlenden Weinsäure. Mit Bimsstein ge-

---

Fumarsäure und Maleïnsäure: $C^2H^2(CO.OH)^2$ (s. S. 570), anderenteils mit den Säuren:

		Schmelzp.
$C^4H^6<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	Hydromuconsäure . . $CH=CH-CO.OH$ / $CH^2-CH^2-CO.OH$	169°
	Pyrocinchonsäure (Dimethylfumarsäure) $CH^3-C(CO.OH)=C(CH^3)-CO.OH$	(Anhydrid) 96°
	Äthylfumarsäure . . $C^2H^5.C(CO.OH)=CH-CO.OH$	195°
	Äthylmaleïnsäure . . $C^2H^5.C(CO.OH)=CH-CO.OH$	101°
	Allylmalonsäure . . $C^3H^5-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	103°
	α-Tetramethylendicarbonsäure . . $CH^2<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	155°
	β-Tetramethylendicarbonsäure . . $CH^2-CH(CO.OH)-CH^2-CH(CO.OH)$	130°
$C^5H^8<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	Teraconsäure . . . $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO.OH\end{matrix}$	162°
	Propylfumarsäure . . $C^3H^7.C(CO.OH)=CH-CO.OH$	173°
	Allylbernsteinsäure . $C^3H^5-CH<\begin{matrix}CH^2-CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	94°
$C^6H^{10}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	Xeronsäure . . . . $C^2H^5-C(CO.OH)=C^2H^5-CO.OH$	

Von der Xeronsäure ist nur das bei 242° siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Anhydrid bekannt. Letzteres entsteht in geringer Menge bei der Destillation der Citronensäure.

mengt und erhitzt, zersetzt sie sich schon bei 155°. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure (1 : 10) lösen sich die Citronensäure und ihre Salze zunächst ohne jede Färbung auf; erst im Verlauf von mehreren Stunden tritt Gelbfärbung und schwache Gasentwickelung ein. Wird diese Lösung dagegen erwärmt, so macht sich rasch eine Gelbfärbung, sowie lebhafte Entwickelung von CO bemerkbar. Die Citronensäure zerfällt hierbei zunächst in Acetondicarbonsäure (s. unten) und Ameisensäure, bzw. letztere in CO und H^2O. Bei längerem Erwärmen zersetzt sich dann die Acetondicarbonsäure unter Bildung von Aceton und CO^2. Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid treten hierbei jedoch erst dann auf, wenn die Temperatur über 90° steigt — Unterschied von der Weinsäure —.

Erwärmt man 1 Tl. entwässerter Citronensäure mit 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis neben CO auch CO^2 auftritt, kühlt dann rasch ab und fügt $2^1/_2$ Tle. Wasser zu, so scheidet sich ein Kristallbrei von Acetondicarbonsäure: $C^5H^6O^5$ oder $CO<\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$, aus. Die gelöst bleibende Säure kann durch Äther ausgeschüttelt werden. Acetondicarbonsäure entsteht auch durch freiwillige Zersetzung von Tricalciumsaccharat (v. Lippmann). Farblose, leicht lösliche Nadeln (aus Äther), die gegen 130°, unter Zerfall in CO^2 und Aceton, schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett (v. Pechmann). Brom führt die Acetondicarbonsäure in wässeriger Lösung in ein Gemisch farbloser Kristalle von Tetra- und Pentabromaceton über. Mit Mercurisulfatlösung gekocht, liefert sie weiße, in Wasser unlösliche Kristalle: $C^5H^4HgO^5 + Hg<\begin{matrix}O.Hg\\O.Hg\end{matrix}>SO^4$ (Nachweis der Citronensäure; Denigès, s. unten). Die Acetondicarbonsäure gibt, ähnlich wie das Aceton, die Jodoform- und Nitroprussidnatriumreaktion (s. S. 373).

Konzentrierte Salpetersäure führt in der Wärme die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure über. Auch von anderen Oxydationsmitteln wird die Citronensäure sehr leicht angegriffen unter Bildung von Aceton, Essigsäure, Ameisensäure, CO^2 und H^2O. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Acetondicarbonsäure als Zwischenprodukt, auf Citronensäurelösung ein, Bleisuperoxyd sogar mit solcher Heftigkeit, daß die damit zusammengeriebene, vorher geschmolzene Citronensäure schon bei 23° in lebhaftes Glühen gerät.

Chlor und Brom führen die Citronensäure in CO^2, Aceton und andere Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, bzw. in deren Halogensubstitutionsprodukte über. Bei der Destillation mit Ätzkalk werden Aceton und andere Verbindungen gebildet. Schmelzendes Ätzkali erzeugt Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C^6H^8O^7} + H^2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,C^2H^4O^2}$$

Die wässerige Citronensäurelösung neigt sehr zur Schimmelbildung, unter deren Einfluß die Säure alsbald eine vollständige Zersetzung erleidet

Erkennung. Besonders charakteristisch für die Citronensäure und ihre Salze ist das Verhalten gegen Kalkwasser und Chlorcalciumlösung. Fügt man zu einer wässerigen Citronensäurelösung so viel Kalkwasser, daß die Mischung alkalisch reagiert, so tritt in der Kälte keine Trübung ein. Wird jedoch die alkalische Mischung gekocht, so trübt sie sich infolge einer Abscheidung von Calciumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O$, welches sich beim Erkalten in verschlossenem Gefäße vollständig oder doch nahezu vollständig wieder auflöst, solange es sich noch im amorphen Zustande befindet. Letzteres ist der Fall, wenn das Kochen nur eine Minute lang fortgesetzt wird [1 ccm Citronensäurelösung (1 : 9), 40 bis 50 ccm Kalkwasser]. Dieses Verhalten findet in dem Umstande eine Erklärung, daß das Calciumcitrat in kochendem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Verdünnte wässerige Lösungen von citronensauren Salzen verhalten sich gegen Kalkwasser (im Überschuß angewendet, da unverändertes Alkalicitrat lösend auf Calciumcitrat einwirkt) ebenso wie die der freien Säure.

Chlorcalciumlösung erzeugt in wässeriger Citronensäurelösung keinen Niederschlag. Wird die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert, so entsteht nur dann eine Abscheidung von Calciumcitrat, wenn die Lösung eine genügende Konzentration besitzt. Selbst auch unter letzteren Bedingungen tritt die Ausscheidung des Calciumcitrats häufig nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein. Ist die Lösung dagegen verdünnt, so entsteht in der Kälte durch Chlorcalcium, auch nach längerem Stehen, überhaupt keine Trübung, sondern erst beim Kochen. Das auf die eine oder die andere Weise ausgeschiedene Calciumcitrat ist unlöslich in Ätzkalilösung und, sobald es kristallinische Beschaffenheit angenommen hat, auch fast unlöslich in Chlorammoniumlösung. Von Essigsäure wird dasselbe gelöst. Die Auflösungen neutraler citronensaurer Salze verhalten sich gegen Chlorcalcium in gleicher Weise wie die der freien, mit Ammoniak neutralisierten Citronensäure.

Baryumacetat, im Überschuß angewendet, scheidet aus Alkalicitratlösung oder der mit Ammoniak neutralisierten Citronensäurelösung einen amorphen, in Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag ab, der bei längerer Erwärmung kristallinisch wird: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 3^1/_2\,H^2O$.

Bleiacetat fällt aus der Lösung der Citronensäure und der ihrer Salze weißes Bleicitrat: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, welches in Salpetersäure, in Ammoniak und in Alkalicitraten löslich ist. Silbernitratlösung wird durch Citronensäure nicht getrübt, erst nach der Neutralisation mit Ammoniak scheidet sich weißes, in Salpetersäure und in überschüssigem Ammoniak lösliches Silbercitrat: $C^6H^5Ag^3O^7$, ab.

Eisenoxydsalze und Aluminiumsalze werden bei Gegenwart von Citronensäure oder deren Salzen durch ätzende Alkalien nicht gefällt.

Über das charakteristische Verhalten der Citronensäure und ihrer Salze gegen konzentrierte Schwefelsäure s. oben.

Erwärmt man in einem zugeschmolzenen Rohre Citronensäure bei 120° mit einem Überschuß von 10 proz. Ammoniaklösung, am besten 1 Tl. Citronen-

säure mit 6 Tln. Ammoniak, so nimmt der Inhalt der Röhre nach sechs Stunden eine gelbliche Färbung an, während kleine Kristalle in demselben herumschwimmen. Gießt man nach dem Abkühlen den Röhreninhalt in eine Abdampfschale, so färbt sich derselbe, besonders im Lichte, nach einigen Stunden blau, die Kristalle verschwinden und die Intensität der Farbe nimmt fortwährend zu. Nach tagelangem Stehen geht die blaue Färbung in eine grüne, später in eine schmutziggrüne über, bis sie schließlich ganz verschwindet. Bei Lichtabschluß tritt die Blaufärbung nur sehr langsam ein.

Diese Reaktion ist vielleicht auf die Bildung amidartiger Verbindungen der Citronensäure zurückzuführen, die ihrerseits unter Ammoniakabspaltung in Citrazinsäure: $C^6H^5NO^4$, Dioxyisonicotinsäure, übergehen. Letztere Säure, welche aus den Amiden der Citronensäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure von 70 Proz. als gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver entsteht, zeigt wenigstens die Eigentümlichkeit, sich in alkalischer Lösung, bei Luftzutritt, tief blau zu färben. Das Citronensäureamid: $C^3H^5O(CO.NH^2)^3$, Citramid, entsteht beim Übergießen von Citronensäuremethyläther mit starkem Ammoniak. Schwer lösliche Kristalle.

Um Citronensäure in Pflanzensäften usw. nachzuweisen, verfährt man in folgender Weise. Man vermischt den Saft mit gleich viel Alkohol, läßt absetzen, filtriert, fällt mit Bleiacetat im Überschusse, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und digeriert ihn mit Ammoniak. Die hierbei erzielte Lösung werde alsdann bis zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft, hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei abfiltriert, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt, schließlich Baryumacetatlösung im Überschusse zugesetzt und der ausgeschiedene Niederschlag nebst Flüssigkeit gekocht. Das auf diese Weise gebildete Baryumcitrat ist sodann zu sammeln, auszuwaschen, mittels verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, die vom ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennte Flüssigkeit (F) einzudampfen und endlich mit überschüssigem Ammoniak, wie oben erörtert, zu erhitzen (Sabanin und Laskowsky), oder nach Denigès zu identifizieren:

5 ccm obiger Flüssigkeit (F) werden nach Denigès mit 1 ccm einer Lösung von 5 g HgO in einer erwärmten Mischung von 20 g H^2SO^4 und 100 ccm Wasser versetzt, alsdann aufgekocht und mit fünf bis sechs Tropfen Kaliumpermanganatlösung (2 : 100) versetzt: Abscheidung eines weißen, in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlags (s. S. 616).

Zum Nachweis der Citronensäure in Wein schüttelt man nach Denigès 10 ccm davon mit 1 bis 1,5 g Bleisuperoxyd kräftig, setzt 2 ccm obiger Mercurisulfatlösung zu und filtriert nach abermaligem kräftigen Schütteln. 5 bis 6 ccm des klaren Filtrats werden hierauf bis zum beginnenden Sieden erhitzt, mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (2 : 100) versetzt, geschüttelt und filtriert. Nach der Entfärbung sind alsdann der heißen Lösung noch fünf Tropfen derselben Kaliumpermanganatlösung allmählich zuzufügen. Normale Weine liefern hierbei nur eine geringe Trübung, citronensäurehaltige eine reichliche weiße Abscheidung obiger Quecksilberverbindung der Acetondicarbonsäure.

Anwendung. Die Citronensäure findet wegen ihres angenehm sauren und erfrischenden Geschmackes vielfache Verwendung als Zusatz zu Limonaden und anderen Getränken, sowie an Stelle von Citronensaft zu Speisen usw. Die bei weitem größten Mengen dienen jedoch in der Baumwollendruckerei als Ätzbeize und zur Erhöhung der Lebhaftigkeit der Farben.

Prüfung. Die Citronensäure gelange nur in wasserhellen, trockenen, ungefärbten Kristallen oder einem daraus bereiteten Pulver zur arzneilichen Anwendung. Sie sei frei von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, anorganischen Salzen, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Traubensäure. (Über die Prüfung hierauf siehe unter Weinsäure.)

Weinsäure. Eine Verfälschung der Citronensäure durch Weinsäure würde sich einesteils anzeigen durch die Abscheidung von Calciumtartrat bei der Übersättigung ihrer wässerigen Lösung mit Kalkwasser, anderenteils durch eine Braunfärbung beim Auflösen der gepulverten Säure (1 Tl.) in konzentrierter Schwefelsäure (10 Tln.) bei 80 bis 90° und einstündigem Erwärmen auf die gleiche Temperatur. Versetzt man ferner eine konzentrierte wässerige Lösung der zu prüfenden Citronensäure mit einem gleichen Volum essigsaurer Kaliumlösung (1 : 2) und alsdann mit dem zwei- bis dreifachen Volum Alkohol, so werde die Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nicht durch ausgeschiedenen Weinstein getrübt. Letztere Prüfung kann auch derartig ausgeführt werden, daß man die 1 : 2 bereitete Citronensäurelösung mit dem zweifachen Volum einer 5 proz. alkoholischen Kaliumacetatlösung versetzt.

Auch die Resorcin-Schwefelsäurereaktion der Weinsäure (s. S. 583) kann zum Nachweis derselben in Citronensäure Verwendung finden.

Qualitativer Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure nebeneinander.

Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (ev. durch Kochen des Untersuchungsobjektes mit K^2CO^3 und Neutralisation des Filtrates mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumacetat und dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt.

In Lösung bleiben die Kalksalze der Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure			Gefällt werden die Kalksalze der Oxalsäure und Weinsäure	
Man erhitze die filtrierte Flüssigkeit einige Zeit zum Sieden			Der Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure erwärmt	
Niederschlag:	Kochend heißes Filtrat:		Rückstand:	Filtrat:
Calciumcitrat, beim Erkalten der Flüssigkeit sich größtenteils wieder lösend (s. S. 617). Weitere Identifizierung nach Denigès (s. S. 618)	Neutrales $FeCl^3$ fällt aus der ev. eingedampften, neutralen Flüssigkeit rotbraunes *Ferrisuccinat*. Weitere Identifizierung durch die Pyrrolreaktion (s. S. 523)	Bleiacetat fällt aus der ev. eingedampften, neutralen Flüssigkeit weißes *Bleimalat* (s. S. 572)	*Calciumoxalat*; in HCl löslich (s. S. 512)	Auf Zusatz von NH^3 oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion scheidet sich *Calciumtartrat* aus. Letzteres ist löslich in Chlorammonium. Weitere Identifizierung durch die Resorcinreaktion (siehe S. 583)

Citronensaure Salze, Citrate.

In ihrer Eigenschaft als dreibasische Säure besitzt die Citronensäure die Fähigkeit, drei Reihen von Salzen — Citraten — zu bilden,

je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff der vorhandenen drei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OH\end{cases} \qquad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$

Einbasisch- Zweibasisch- Dreibasisch-

Kaliumcitrat.

Wird die Citronensäure mit Basen neutralisiert, so findet nur Ersatz der drei Carboxylwasserstoffatome durch Metall statt, wogegen das Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe: OH, dabei nicht durch Metall ersetzt wird. Der gleiche Austausch findet auch gewöhnlich statt, wenn neutrale Alkalicitrate mit Metallsalzen in Wechselwirkung treten. Nur unter besonderen Bedingungen entstehen im letzteren Falle sogenannte vierbasische Citrate, indem einige Metalle, wie z. B. Blei und Kupfer, dann nicht nur die drei Carboxylwasserstoffatome, sondern gleichzeitig auch noch das eine Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe ersetzen, z. B.:

$$C^3H^4\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}>Pb \qquad \begin{cases}CO.O\\O\end{cases}>Pb$$

Vierbasisch-Bleicitrat

$$C^3H^4\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}>Cu \qquad \begin{cases}CO.O\\O\end{cases}>Cu$$

Vierbasisch-Kupfercitrat.

Mit den Alkalien bildet die Citronensäure nur sehr leicht lösliche Salze, die auch auf Zusatz eines Säureüberschusses nicht schwer löslich gemacht werden — Unterschied von der Weinsäure —. Die Citrate der alkalischen Erdmetalle, sowie die meisten der übrigen Metalle sind in Wasser schwer oder fast unlöslich. Die Citrate einiger schwacher Salzbasen, wie die des Eisenoxyds, Kobalts, Nickels, sowie die des Magnesiums, sind in Wasser löslich. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Citrate werden von Salzsäure, Salpetersäure und von den Lösungen der Alkalicitrate aufgelöst.

Durch Erhitzen auf etwa 200° gehen die Citrate, unter Abgabe von Wasser, in Salze der Aconitsäure über. Bei einzelnen Citraten findet diese Umwandlung zum Teil schon bei 150° statt. Werden die Citrate mit den doppelten Mengen Ätzkalk destilliert, so entsteht Aceton, Propionsäurealdehyd und Alkylsubstitutionsprodukte des Furfurans: C^4H^4O.

Antimon-Kaliumcitrat: $C^6H^5SbO^7 + C^6H^5K^3O^7 + H^2O$, bildet sich beim Kochen der Lösung von saurem Kaliumcitrat (ein Teil Citronensäure mit K^2CO^3 neutralisiert und die Lösung dann noch mit einem Teil Citronensäure versetzt) mit Antimonoxyd. Glänzende, in Wasser lösliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Wismutcitrat: $C^6H^5BiO^7$ (*Bismutum citricum*), wird nach R. Rother in folgender Weise dargestellt: 10 Tle. Basisch-Wismutnitrat werden mit 7 Tln. kristallisierter Citronensäure und 30 bis 40 Tln. Wasser einige Minuten lang erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung mit Ammoniakwasser eine klare Lösung liefert, der gebildete kristallinische Niederschlag alsdann abfiltriert, ausgewaschen und bei mäßiger Temperatur getrocknet.

Ein Wismutcitrat von derselben Zusammensetzung wird auch erhalten, wenn man 8 g Citronensäure in wenig Wasser löst und die Lösung mit 10 g frisch gefälltem Wismuthydroxyd fünf Minuten lang oder so lange kocht, bis sich eine Probe in Ammoniakwasser klar auflöst (H. Telle).

Das citronensaure Wismut bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Ammoniak und Alkalicitraten ist. Löst man dasselbe unter gelindem Erwärmen in wässerigem Ammoniak auf, so resultiert beim Erkalten eine kristallinische Masse, welche aus Wismut-Ammoniumcitrat [nach Rother $C^6H^5(NH^4)^3O^7 + Bi(OH)^3$ oder $C^6H^5BiO^7 + 3\,NH^4.OH$] besteht und nach dem Trocknen bei mäßiger Wärme noch in Wasser löslich ist. Kocht man die Lösung des Wismut-Ammoniumcitrats, so entstehen basische, noch Ammoniak enthaltende Wismutcitrate von verschiedener Zusammensetzung.

Dreibasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^5K^3O^7 + H^2O$, wird in durchsichtigen, spießigen, zerfließlichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Kristallen erhalten beim freiwilligen Verdunsten einer mit Kaliumcarbonat neutralisierten Citronensäurelösung. Zweibasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^6K^2O^7$, bereitet durch Neutralisation von einem Teil Citronensäure mit Kaliumcarbonat und Zufügen von einem halben Teil Citronensäure zu der neutralen Lösung, bildet sehr leicht lösliche, monokline Kristalle. Einbasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^7KO^7$, resultiert in luftbeständigen, prismatischen, in etwas mehr als 2 Tln. kalten Wassers löslichen Kristallen, wenn man die Lösung des dreibasischen Kaliumcitrats mit doppelt so viel Citronensäure versetzt, als sie bereits enthält, und dieselbe dann freiwillig verdunsten läßt.

Dreibasisch-Natriumcitrat: $C^6H^5Na^3O^7 + 5^1/_2\,H^2O$, bildet nicht verwitternde rhombische Prismen; außer diesem Salze existiert noch ein Trinatriumcitrat der Formel $C^6H^5Na^3O^7 + 3\,H^2O$, welches harte, fest zusammenhängende, an der Luft verwitternde Kristalle bildet. Das Zweibasisch-Natriumcitrat: $C^6H^6Na^2O^7 + H^2O$, bildet meist sternförmig gruppierte, prismatische Kristalle; das Einbasisch-Natriumcitrat: $C^6H^7NaO^7 + H^2O$, Aggregate von durchsichtigen, spießigen Kristallen; unter Umständen scheidet sich das Mononatriumcitrat auch wasserfrei als kristallinisches Pulver aus. Die Darstellungsweise dieser drei Salze entspricht der der Kaliumcitrate.

Ein Gemisch aus Natriumcitrat, Citronensäure und Natriumphosphat ist als *Natrium citrico-phosphoricum*, Malachol und Melachol arzneilich empfohlen.

Kalium-Natriumcitrat: $[C^6H^5K^3O^7 + C^6H^5Na^3O^7 + 6\,H^2O]$, wird erhalten, wenn man die konzentrierte Lösung von je einem Teile Citronensäure mit Kalium- und mit Natriumcarbonat sättigt und beide Flüssigkeiten alsdann miteinander mischt. Aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich hierauf das Salz nach einiger Zeit in wohlausgebildeten, luftbeständigen, prismatischen Kristallen ab.

Dreibasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^5(NH^4)^3O^7 + H^2O$, ist im kristallisierten Zustande schwierig zu erhalten. In Lösung wird es erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak. Zweibasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^6(NH^4)^2O^7$, scheidet sich in rhombischen, zerfließlichen Säulen aus beim Verdampfen oder beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak gesättigten Citronensäurelösung. Einbasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^7(NH^4)O^7$, scheidet sich in kleinen Kristallen aus beim freiwilligen Verdunsten von Citronensäurelösung, welche zu einem Drittel mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniak neutralisiert ist.

Die Auflösungen der Alkalicitrate und besonders die der Ammoniumcitrate besitzen in hohem Maße die Fähigkeit, sowohl die in Wasser unlös-

lichen oder schwer löslichen Citrate, als auch gewisse Phosphate und Pyrophosphate in Lösung überzuführen. Diese Eigenschaft des Ammoniumcitrats findet mehrfach praktische Verwendung, so z. B. zur Herstellung leicht löslicher Doppelverbindungen des Ferricitrats und Ferripyrophosphats (s. dort), zur quantitativen Bestimmung des in den Superphosphaten zuweilen vorhandenen Zweibasisch-Calciumphosphats — der sogenannten zurückgegangenen, d. h. in Wasser wieder unlöslich gewordenen Phosphorsäure, sowie der Phosphorsäure in den Thomasschlacken (s. I. anorg. Tl., S. 373 u. f.).

Kalium-Ammoniumcitrat: $C^6H^5K^2(NH^4)O^7$, entsteht in zerfließlichen Säulen beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Zweibasisch-Kaliumcitrat. Die entsprechende Natriumverbindung ist nicht bekannt.

Lithiumcitrat: $C^6H^5Li^3O^7 + 4\,H^2O$, wird erhalten durch Sättigung von Citronensäurelösung (1 : 10) mit Lithiumcarbonat und Verdunsten der so erzielten Lösung bei mäßiger Wärme. Es bildet farblose, prismatische Kristalle.

Über das Calciumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O$, siehe Erkennung der Citronensäure. Baryumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7\,H^2O$ ($+ 3\frac{1}{2}\,H^2O$), und Strontiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Sr^3 + 5\,H^2O$, entstehen als amorphe, beim Erwärmen kristallinisch werdende, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, wenn Citronensäure mit Baryt- bzw. Strontianwasser gesättigt wird, oder wenn neutrales Alkalicitrat mit den betreffenden essigsauren Salzen in Wechselwirkung tritt.

Bleicitrat: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, wird als ein weißer Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen von wässeriger oder alkoholischer Citronensäurelösung, oder der Lösung eines Citrats mit Bleiacetat (s. S. 617).

Magnesiumcitrat:

$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14\,H^2O$ oder $[C^3H^4(OH)(CO.O)^3]^2Mg^3 + 14\,H^2O$.

Molekulargewicht: 703,2 (*703,38 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{12}H^{10}O^{11}$: 46,93; MgO: 17,21; H^2O: 35,86.)

Syn.: *Magnesium citricum, Magnesia citrica.*

Darstellung. In eine erwärmte Lösung von 10 Tln. Citronensäure in 40 Tln. Wasser trage man allmählich 2,8 Tle. gebrannter Magnesia oder 7 Tle. Basisch-Magnesiumcarbonat ein, filtriere die erzielte Lösung, verdunste sie bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur bis auf etwa 25 Tle. und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort beiseite. Vor dem Eindampfen ist die Lösung des Magnesiumcitrats mit Citronensäure schwach anzusäuern, falls dieselbe nicht bereits eine schwach saure Reaktion besitzen sollte. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit erstarrt die konzentrierte Lösung des Magnesiumcitrats zu einem feinen Kristallbrei, in welchem einige größere Kristallkrusten, besonders am Boden des betreffenden Gefäßes, eingebettet sind. Das ausgeschiedene Citrat werde hierauf gesammelt, nach dem Abtropfen ausgepreßt oder auf einem Saugfilter abgesogen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Da das getrocknete, kristallisierte Magnesiumcitrat sich selbst in heißem Wasser nur langsam wieder löst, so pflegt man dasselbe meist nur in Gestalt einer *ex tempore* zu bereitenden Auflösung zur Anwendung zu bringen. Die nach obigen Mengenverhältnissen dargestellte Lösung enthält etwa 31 Proz. kristallisiertes Magnesiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14\,H^2O$, oder etwa 20 Proz. wasserfreies Salz: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3$.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete lufttrockene Magnesiumcitrat bildet ein lockeres, weißes, kristallinisches Pulver oder feste,

kristallinische Krusten. In beiden Formen löst sich das Salz nur langsam in kaltem, schneller in heißem Wasser auf, und zwar zu einer neutralen, vollkommen geschmacklosen Flüssigkeit. Ein Zusatz von etwas Citronensäure oder von Alkalicitrat erhöht die Löslichkeit des Präparates. Das kristallisierte Magnesiumcitrat hält bei 150° noch 1 Mol. H^2O zurück, welches erst bei 200° abgegeben wird.

Mischt man die konzentrierte Magnesiumcitratlösung mit Alkohol, so scheidet sich das Salz zunächst als eine schmierige Masse ab, die jedoch nach einigen Tagen körnig-kristallinisch wird und dann leicht abgepreßt und getrocknet werden kann. Das auf letztere Weise gewonnene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem obigen.

Im amorphen, wasserfreien Zustande löst sich das Magnesiumcitrat schon in der doppelten Menge Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit; jedoch schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus einer derartigen Lösung beträchtliche Mengen eines in Wasser schwer löslichen, wasserhaltigen, kristallinischen Salzes aus. Eine Lösung von größerer Beständigkeit resultiert, wenn man das amorphe Magnesiumcitrat etwa in der zehnfachen Menge Wassers auflöst.

Zur Darstellung des leicht löslichen, amorphen Magnesiumcitrats zerreibe man 10 Tle. Citronensäure zu einem groben Pulver, füge 2,8 Tle. gebrannter Magnesia zu und erhitze das Gemisch in einem bedeckten Porzellangefäß auf 100 bis 105°, bis dasselbe eine gleichmäßige, weiche, in Wasser lösliche Masse bildet. Hierauf lasse man die Masse auf einer Porzellan- oder Steinplatte erkalten, zerreibe sie nach dem vollständigen Erstarren und bewahre das so gewonnene Citrat in wohlverschlossenen Gefäßen auf.

Prüfung. Das trockene Magnesiumcitrat, welches gewöhnlich in Gestalt des amorphen Präparates arzneiliche Anwendung findet, sei ein trockenes, weißes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst zu einer neutralen, geschmacklosen Flüssigkeit. Mit der zehnfachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 80 bis 90° erwärmt, erleide es keine Braunfärbung: Weinsäure —.

Magnesium citricum effervescens. Zur Darstellung dieses in Wasser unter Aufbrausen und Bildung von Natrium-Magnesiumcitrat leicht löslichen Präparates mische man 75 Tle. gepulverter Citronensäure mit 25 Tln. Basisch-Magnesiumcarbonat, befeuchte das Gemenge mit 10 Tln. Wasser und trockene es bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur vollständig aus. Die trockene Masse mische man alsdann mit 85 Tln. Natriumbicarbonat, 40 Tln. gepulverter Citronensäure und 20 Tln. gepulverten Zuckers, befeuchte die Masse mit so viel Weingeist, daß sie die Beschaffenheit eines feuchten Pulvers annimmt, reibe dieselbe hierauf durch ein Sieb aus Weißblech, trockene das auf diese Weise resultierende körnige Pulver an einem lauwarmen Orte und bewahre es in wohlverschlossenen Gefäßen auf. Das Präparat sei von weißer Farbe und löse sich unter reichlicher Kohlensäureentwickelung langsam auf zu einer angenehm säuerlich schmeckenden Flüssigkeit.

Magnesium boro-citricum. Durch Zusammenbringen konzentrierter Lösungen von Citronensäure (2 Mol.) und Borsäure (1 Mol.) scheint eine leicht zersetzbare Verbindung beider Säuren, die Borcitronensäure: $C^6H^7(BO)O^7 + C^6H^8O^7 + H^2O$ (?), zu entstehen. Letztere verbleibt beim Verdunsten dieser Lösung als eine strahlig-kristallinische, hygroskopische Masse. Das als *Magnesium boro-citricum* zeitweilig arzneilich angewendete Präparat ist wohl kaum als ein Salz obiger Säure zu betrachten. Zur Darstellung desselben löse man in der aus 10 Tln. Citronensäure bereiteten Magnesiumcitrat-

lösung (s. oben) 3 Tle. kristallisierter Borsäure auf und verdunste die so erzielte Flüssigkeit bei mäßiger Wärme zur Trockne.

Zinkcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Zn^3 + 2H^2O$, und Cadmiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Cd^3 + 5H^2O$ $(+ 10H^2O)$, bilden weiße, mehr oder minder kristallinische, in Wasser schwer lösliche Pulver. Sie entstehen beim Sättigen von Citronensäurelösung mit dem betreffenden Metall, Metalloxyd oder Carbonat, sowie durch Wechselwirkung von Dreibasisch-Natriumcitrat und Zink- bzw. Cadmiumsulfat.

Kobaltcitrat und Nickelcitrat besitzen die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Verhalten wie das Magnesiumcitrat.

Eisenoxydulcitrat entsteht als ein weißer, sehr leicht veränderlicher Niederschlag, wenn man eine Lösung von metallischem Eisen in wässeriger Citronensäure mit Alkohol versetzt.

Eisenoxydcitrat:

$(C^6H^5O^7)Fe + 3H^2O$ oder $C^3H^4(OH)(CO.O)^3Fe + 3H^2O$.

Molekulargewicht: 298,9 (*298,98 O = 16*).

($C^{12}H^{10}O^{11}$: 55,20; Fe^2O^3: 26,72; H^2O: 18,08.)

Syn.: *Ferrum citricum, Ferrum citricum oxydatum*, Eisencitrat, Ferricitrat.

Darstellung. Das aus 80 Tln. Eisenoxydsulfatlösung vom spez. Gew. 1,428 bis 1,430, oder aus 80 Tln. Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282 nach den im I. anorg. Tle., S. 844 gemachten Angaben dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd werde im feuchten Zustande eingetragen in eine Lösung von 29 Tln. kristallisierter Citronensäure in 100 Tln. Wasser und das Gemisch bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur so lange digeriert, bis sich das Eisenhydroxyd nahezu vollständig gelöst hat:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{(C^6H^8O^7 + H^2O)} + \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe(OH)^3} = \underset{\text{Eisenoxydcitrat}}{[(C^6H^5O^7)Fe + 3H^2O]} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

(210) (106,9) (298,9)

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf filtriert, bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, alsdann in dünner Schicht ausgebreitet oder auf Glasplatten gestrichen und bei der gleichen Temperatur ausgetrocknet.

Die Ausbeute an Ferricitrat beträgt nach obiger Bereitungsweise etwa 40 Tle.

Eigenschaften. Das Eisenoxydcitrat bildet braunrote, durchscheinende, amorphe Schuppen, welche sich langsam in kaltem, schneller in heißem Wasser lösen zu einer gelb gefärbten, schwach sauer reagierenden, schwach eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. Ein Zusatz von wenig Citronensäure oder von Ammoniak beschleunigt die Auflösung des Präparates. Das nach obiger Vorschrift bereitete Salz enthält 3 Mol. Kristallwasser, welche erst gegen 150° vollständig entweichen. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Lösung des Ferricitrats, besonders im Lichte und in der Wärme, allmählich eine Zersetzung, indem auf Kosten der Citronensäure eine Umwandlung des Ferricitrats in Ferrocitrat stattfindet. In Alkohol und in Äther ist das Salz unlöslich.

In der wässerigen Auflösung des Ferricitrats bewirkt Schwefelwasserstoff keine Abscheidung von Schwefeleisen — Unterschied von *Tartarus ferratus* —, ebensowenig verursacht Ammoniak eine Abscheidung von Eisenhydroxyd. Ätzkali und Ätznatron fällen aus Ferricitratlösung schon in der

Kälte Eisenhydroxyd, Natriumcarbonat dagegen erst beim Erhitzen. Ferrocyankalium bewirkt, auch ohne Salzsäurezusatz, eine Blaufärbung — Unterschied von *Tartarus ferratus* —.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des citronensauren Eisenoxyds ergibt sich zunächst durch die gleichmäßige rotbraune Farbe und die vollständige Löslichkeit des Präparates in heißem Wasser. Die wässerige Lösung werde durch Ammoniakflüssigkeit, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und entwickele beim Erwärmen mit Natronlauge keinen Ammoniakgeruch. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Ferricitrats (1 : 20) werde durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur opalisierend getrübt. Frisch bereitete Ferricyankaliumlösung verursache in der mit Salzsäure angesäuerten Ferricitratlösung (1 : 20) keine oder doch nur eine sehr schwache Blaufärbung (Eisenoxydulsalz).

Der Gehalt an Eisenoxyd — zu bestimmen durch anhaltendes Glühen im halb geöffneten Porzellantiegel, oder besser auf maßanalytischem Wege, unter Anwendung von 0,5 bis 1 g (s. S. 429) — betrage in dem Ferricitrat 26 bis 27 Proz. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand zeige keine alkalische Reaktion (Alkalisalz).

Eisenoxyd-Ammoniumcitrat, *Ferrum citricum cum ammonio citrico*, Ferri-Ammoniumcitrat. Das Eisenoxydcitrat löst sich in Ammoniakflüssigkeit, unter Entwickelung von Wärme, leicht zu einer braunroten Flüssigkeit, welche jedoch bei dem Verdunsten den größten Teil des Ammoniaks wieder verliert und schließlich eine rotbraune, amorphe, ammoniakhaltige Masse zurückläßt. Dieses als *Ferrum citricum ammoniatum* arzneilich angewendete, kaum hygroskopische Präparat enthält etwa 25 Proz. Fe^2O^3. Von geringerer Luftbeständigkeit als letzteres Präparat ist die unter obigen Namen nach der *Pharm. germ. Ed. I.* arzneilich angewendete, in Wasser ebenfalls leicht lösliche Doppelverbindung von Ferricitrat mit Ammoniumcitrat.

Darstellung. Zur Bereitung des Ferri-Ammoniumcitrats löse man in der filtrierten, aus 29 Tln. Citronensäure, wie oben erörtert, dargestellten Ferricitratlösung 14,5 Tle. Citronensäure auf, mache hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniaklösung schwach alkalisch, dampfe dieselbe bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupdicke ein und trockene schließlich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus. Während des Eindampfens füge man der Ferri-Ammoniumcitratlösung zeitweilig einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu. Die Ausbeute wird etwa 50 Tle. betragen.

Eigenschaften. Das Ferri-Ammoniumcitrat bildet eine hell rotbraune, amorphe, hygroskopische Masse, welche meist dünne, durchscheinende Blättchen von unregelmäßiger Gestalt darstellt. In Wasser löst sich das Präparat leicht auf zu einer gelbbraunen Flüssigkeit von salzigem, schwach eisenartigem Geschmack. Den angewendeten Mengenverhältnissen nach entspricht das Präparat in seiner Zusammensetzung der Formel $[2\,(C^6H^5O^7)\,Fe + C^6H^6(NH^4)^2O^7]$; es ist jedoch unentschieden, ob dasselbe tatsächlich aus einer Doppelverbindung dieser Zusammensetzung oder einem anderen, vielleicht nur mit Ammoniumcitrat gemengten Ferri-Ammoniumdoppelsalz besteht. Obiger Formel würde ein Eisenoxydgehalt: Fe^2O^3, von 22,3 Proz. entsprechen; in praxi enthält das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat meist nur etwa 21 Proz. Fe^2O^3. Gegen Agenzien verhält sich das Ferri-Ammoniumcitrat ähnlich wie das Ferricitrat und ist dasselbe auch entsprechend letzterer Verbindung zu prüfen.

Das Ferri-Ammoniumcitrat werde in wohlverschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Eisenoxydpyrophosphat mit Ammoniumcitrat, *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico.* Wie bereits S. 621 erwähnt, besitzt die Auflösung des Ammoniumcitrats die Fähigkeit, Phosphate und Pyrophosphate, welche an sich in Wasser schwer oder unlöslich sind, in eine in Wasser lösliche Form überzuführen. Dieses gilt auch für das Eisenoxydpyrophosphat. Das von der *Pharm. germ. Ed. I.* unter obigem Namen aufgenommene Präparat würde seiner Bereitungsweise nach einem Salze von der Formel $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,C^6H^6(NH^4)^2O^7]$ entsprechen. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob jenes Präparat tatsächlich eine solche Verbindung enthält, oder ob dasselbe nur als ein Gemenge zu betrachten ist.

Darstellung. Eine Lösung von 84 Tln. Natriumpyrophosphat in 500 Tln. destillierten Wassers werde bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren allmählich in eine Mischung von 126 Tln. salzsäurefreier Eisenchloridlösung (vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282) mit 800 Tln. destillierten Wassers gegossen und das gebildete Eisenoxydpyrophosphat durch wiederholtes Anrühren mit destilliertem Wasser und Dekantieren der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis letztere nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur noch eine schwache Chlorreaktion liefert. Der schließlich auf einem Filter oder Colatorium gesammelte Niederschlag werde alsdann im noch feuchten Zustande in eine Flüssigkeit eingetragen, welche durch Auflösen von 26 Tln. Citronensäure in 50 Tln. Wasser und Sättigen mit Ammoniak bereitet ist; die Lösung werde durch Umschwenken oder mäßiges Erwärmen herbeigeführt. Ist alles Ferripyrophosphat gelöst, so dampfe man die filtrierte gelbe Flüssigkeit bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist, bis zur Sirupkonsistenz ein und trockne schließlich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus.

Eigenschaften. Das in obiger Weise dargestellte Präparat bildet durchsichtige, grünlichgelbe Schuppen, welche sich in der doppelten Menge Wasser zu einer grünlichen, neutral oder sehr schwach sauer reagierenden Flüssigkeit von mild salzigem, etwas süßlichem Geschmack lösen. Gegen Agenzien zeigt das Präparat ein ähnliches Verhalten wie das Eisenoxyd-Natriumpyrophosphat (s. I. anorg. Teil, S. 868). Mit Ammoniak versetzt, färbt sich die verdünnte Auflösung des Präparates braun, ohne daß jedoch eine Abscheidung von Eisenhydroxyd stattfindet. Letztere tritt, unter Entwickelung von Ammoniak, ein, wenn die Lösung mit Kali- oder Natronlauge erwärmt wird. Ferrocyankalium bewirkt in der wässerigen Auflösung erst dann eine Abscheidung von Berlinerblau, wenn dieselbe mit Salzsäure versetzt ist; ebenso ruft Rhodankalium auch nur in letzterem Falle die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rotfärbung hervor. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der verdünnten wässerigen Auflösung des Präparates (1 : 200) zunächst keine Veränderung, nach einiger Zeit erfolgt jedoch Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Dem Lichte ausgesetzt, erleidet das Präparat unter Bildung von Eisenoxydulsalz eine Veränderung. Infolgedessen wird es mißfarbig und zum Teil unlöslich in Wasser. Das Präparat werde daher vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der Gehalt an Eisenoxyd ist in dem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparate kein ganz konstanter, da der Wassergehalt desselben, je nach der Art des Trocknens, schwankt. Im wasserfreien Zustande würde das Präparat etwa 26,7 Proz. Fe^2O^3 enthalten. In praxi enthält es etwa 22 Proz. Fe^2O^3.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico* ergibt sich zunächst durch die rein gelblichgrüne Farbe und

die vollständige Löslichkeit desselben in 2 bis 3 Tln. Wasser. Ammoniak verursache in der wässerigen Lösung des Präparates (1 : 10) keine Fällung: anorganische Eisensalze —, ebensowenig erleide dieselbe, nach Zusatz von Salzsäure, durch frisch bereitete Ferricyankaliumlösung (1 : 100) eine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz —; Silbernitratlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten wässerigen Lösung (1 : 10) nur eine geringe Trübung: Chlornatrium —.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes löse man etwa 0,5 g (genau gewogen) in heißer Salzsäure und bestimme in der Lösung, nachdem sie die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, das Eisen, wie S. 429 erörtert ist.

In gleicher Weise wie obiges Präparat findet auch ein *Ferrum pyrophosphoricum cum natrio citrico* arzneiliche Anwendung. Die Darstellung letzteren Arzneimittels entspricht der des obigen Präparates, nur mit dem Unterschiede, daß unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse die zur Lösung des Ferripyrophosphats erforderliche Citratlösung nicht durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak, sondern mit Natronlauge oder Natriumcarbonat zu bereiten ist.

Als *Ferrum citricum effervescens* findet nachstehendes Präparat arzneiliche Anwendung: 30 Tle. *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico*, 45 Tle. Natriumbicarbonat, 35 Tle. Citronensäure und 100 Tle. Zucker werden innig gemischt, das Gemenge durch Besprengen mit Alkohol in eine krümliche Masse verwandelt, diese durch ein Blechsieb gerieben und das auf diese Weise resultierende körnige Pulver bei 30 bis 40° getrocknet.

Aluminiumcitrat entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in wässeriger Citronensäurelösung. Bei Gegenwart von etwas überschüssiger Citronensäure trocknet die wässerige Lösung bei mäßiger Wärme zu einer in Wasser löslichen, gummiartigen Masse ein.

Kupfercitrat: $C^6H^4Cu^2O^7 + 2^1/_2 H^2O$, wird als ein grüner, kristallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erzeugt, wenn man ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Natriumcitrat (1 Mol.) und Kupfersulfat (2 Mol. erwärmt. Als **Cuprocitrol** arzneilich empfohlen.

Quecksilberoxydulcitrat und Quecksilberoxydcitrat werden als weiße Pulver erhalten beim Fällen der wässerigen Lösung von Quecksilberoxydul- bzw. Quecksilberoxydnitrat mit Natriumcitrat.

Silbercitrat: $C^6H^5Ag^3O^7$, entsteht als ein weißer, pulveriger, in kaltem Wasser fast unlöslicher, in heißem Wasser löslicher Niederschlag beim Vermischen von Natriumcitratlösung mit Silbernitratlösung; als Antisepticum: **Itrol,** empfohlen.

Agaricinsäure:

$C^{22}H^{40}O^7 + 1^1/_2 H^2O$ oder $C^{19}H^{36}(OH)(CO.OH)^3 + 1^1/_2 H^2O$.

(Agaricin, Laricin, Cetylcitronensäure.)

Agaricinsäure findet sich zu 14 bis 16 Proz. im Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis*. Zur Darstellung wird der zerkleinerte Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90 Proz. heiß extrahiert, die Auszüge heiß filtriert und der Alkohol so weit abdestilliert, bis der Rückstand so viel wiegt wie der angewendete Lärchenschwamm. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Massen werden abgepreßt, mit der zehnfachen Menge Alkohol von 60 Proz. erhitzt und heiß von den ungelöst bleibenden weißen Harzen abfiltriert. Hierauf verdunstet man das Filtrat und kristallisiert den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um, bis er sich klar in kaltem Salmiakgeist löst (E. Jahns).

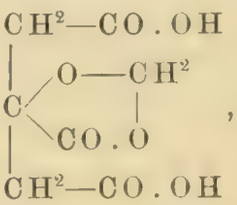
Zur Beseitigung geringer Mengen von amorphen Stoffen löst man die Agaricinsäure in heißem Alkohol von 30 Proz., läßt unter Umschwenken auf etwa 50° erkalten und koliert dann die ausgeschiedenen Kristalle rasch ab. Die amorphen Stoffe scheiden sich dann aus dem Filtrat aus. Auch durch Behandeln mit Chloroform und Umkristallisieren des Ungelösten aus heißem, absolutem Alkohol läßt sich die Agaricinsäure reinigen.

Silberglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol), die in reinem Zustande bei 141,5 bis 142° schmelzen. Bei 15° löst sich die Agaricinsäure in 180 Tln. Alkohol von 90 Proz., sowie in 75 Tln. absoluten Alkohols (M. Koerner). In der Wärme wird sie von Alkohol, Eisessig und Terpentinöl leicht gelöst. Chloroform, Benzol und kaltes Wasser lösen nur sehr wenig. Beim Kochen mit Wasser quillt sie zunächst gallertartig auf, um sich dann zu einer sauer reagierenden, stark schäumenden Flüssigkeit zu lösen. Ammoniakflüssigkeit und Kalilauge lösen die Agaricinsäure leicht zu einer stark schäumenden Flüssigkeit. Die Agaricinsäure ist eine dreibasische und vieratomige, der Citronensäure nahestehende Säure, Cetylcitronensäure: $C^{16}H^{33}.C^6H^7O^7$. Linksdrehend. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus werden CO^2 und H^2O abgespalten und wird das bei 35,5° schmelzende Anhydrid einer anscheinend ungesättigten Säure: $C^{21}H^{36}O^2$, gebildet. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird aus der Agaricinsäure Stearinsäure abgespalten. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird Methyl-Heptecylketon: $CH^3—CO—C^{17}H^{35}$, gebildet; Schmelzp. 55,5° (Thoms, Vogelsang).

Kocht man 0,1 g Agaricinsäure mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, so resultiert eine trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen im Wasserbade ölige Tropfen (Stearinsäure) abscheiden, welche beim Erkalten kristallinisch erstarren. Mit rauchender Salpetersäure oxydiert, entsteht Bernsteinsäure, Essigsäure und anscheinend Buttersäure. Die neutralen Alkalisalze der Agaricinsäure sind leicht löslich in Wasser, die der anderen Metalle meist unlöslich. Die Agaricinsäure findet gegen Nachtschweiß arzneiliche Anwendung. Auch das Natrium-, Lithium- und Wismutsalz der Agaricinsäure sind arzneilich empfohlen.

Die Reinheit der käuflichen Agaricinsäure, welche meist nur ein weißes, kristallinisches Pulver bildet, ergibt sich durch die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt und die im vorstehenden angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.

Anhydromethylencitronensäure:



, soll durch Einwirkung von Chlormethyläther (s. S. 340) auf Citronensäure in der Wärme gebildet werden. Farblose, bei 206 bis 208° schmelzende Kristalle, die sich in etwa 20 Tln. Wasser lösen. Das neutrale Natriumsalz dieser Säure: $C^7H^6Na^2O^7$, findet als **Citarin** arzneiliche Verwendung. Weißes kristallinisches, in Wasser 1 : 1 lösliches Pulver. Beim Erwärmen mit Wasser tritt eine Abspaltung von Formaldehyd ein (Bayer u. Co.)

Isocitronensäure: $\begin{matrix} CH<^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH—CO.OH \\ | \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}$, ist nur in ihren Salzen bekannt.

Bei der Abscheidung daraus geht sie in ihr kristallinisches Anhydrid (Lacton): $C^6H^6O^6$, über. Das isocitronensaure Baryum: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3$, entsteht durch Kochen der Trichlormethylparaconsäure: $C^6H^5Cl^3O^4$ (durch

Kohlenwasserstoffe	Einbasische Säuren	Einbasische und zweiatomige Säuren	Einbasische und dreiatomige Säuren	Einbasische und vieratomige Säuren	Einbasische und fünfatomige Säuren	Einbasische und sechsatomige Säuren	Einbasische und siebenatomige Säuren
H^2	$H—CO.OH$ Ameisensäure	—	—	—	—	—	—
CH^4	$CH^3—CO.OH$ Essigsäure	$CH^2\{^{OH}_{CO.OH}$ Glycolsäure	$CH\{^{(OH)^2}_{CO.OH}$ Glyoxalsäure	—	—	—	—
C^2H^6	$C^2H^5—CO.OH$ Propionsäure	$C^2H^4\{^{OH}_{CO.OH}$ Milchsäuren	$C^2H^3\{^{(OH)^2}_{CO.OH}$ Glycerinsäure	—	—	—	—
C^3H^8	$C^3H^7—CO.OH$ Buttersäuren	$C^3H^6\{^{OH}_{CO.OH}$ Oxybuttersäuren	—	$C^3H^4\{^{(OH)^3}_{CO.OH}$ Erythroglucinsäure	—	—	—
C^4H^{10}	$C^4H^9—CO.OH$ Valeriansäuren	$C^4H^8\{^{OH}_{CO.OH}$ Oxyvaleriansäuren	—	—	$C^4H^5\{^{(OH)^4}_{CO.OH}$ Arabon-, Xylon-, Ribonsäure	—	—
C^5H^{12}	$C^5H^{11}—CO.OH$ Capronsäuren	$C^5H^{10}\{^{OH}_{CO.OH}$ Oxycapronsäuren usw.	—	—	$C^5H^7\{^{(OH)^4}_{CO.OH}$ Saccharinsäuren Rhamnonsäure	$C^5H^6\{^{(OH)^5}_{CO.OH}$ Gluconsäuren, Lactonsäuren, Mannonsäuren, Gulonsäuren usw. (s. S. 565)	—
C^6H^{14}	$C^6H^{13}—CO.OH$ Önanthylsäuren	—	—	—	—		$C^6H^7\{^{(OH)^6}_{CO.OH}$ Dextrose-, Lävulose-carbonsäure usw. (s. S. 566)
C^7H^{16}	$C^7H^{15}—CO.OH$ Caprylsäuren	—	—	—	—	—	
C^8H^{18}	$C^8H^{17}—CO.OH$ Pelargonsäuren	—	—	—	—	—	
C^9H^{20}	$C^9H^{19}—CO.OH$ Caprinsäuren usw. (s. S. 381)	—	—	—	—	—	—

Übersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe.

Kohlenwasserstoffe	Zweibasische Säuren	Zweibasische und dreiatomige Säuren	Zweibasische und vieratomige Säuren	Zweibasische und fünfatomige Säuren	Zweibasische und sechsatomige Säuren
H^2	$\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Oxalsäure	—	—	—	—
CH^4	$CH^2\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Malonsäure	$CH(OH)\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Tartronsäure	$C(OH)^2\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Mesoxalsäure	—	—
C^2H^6	$C^2H^4\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Bernsteins.	$C^2H^3(OH)\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Äpfelsäuren	$C^2H^2(OH)^2\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Weinsäure	—	$C^2(OH)^4\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Dioxyweinsäure
C^3H^8	$C^3H^6\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Brenzweins.	$C^3H^5(OH)\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Oxybrenzweinsäuren	—	$C^3H^3(OH)^3\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Aposorbinsäure	—
C^4H^{10}	$C^4H^8\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Adipinsäuren usw. (s. S. 507)	—	—	$C^4H^5(OH)^3\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Trioxyadipinsäure, Saccharonsäure usw. (s. S. 607)	$C^4H^4(OH)^4\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Zuckersäure, Schleimsäure usw. (s. S. 608)

Kohlenwasserstoffe	Dreibasische Säuren	Dreibasische und vieratomige Säuren
CH^4	—	—
C^2H^6	—	—
C^3H^8	$C^3H^5\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Tricarballylsäure	$C^3H^4(OH)\begin{vmatrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{vmatrix}$ Citronensäure

Erhitzen von Chloral, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid darstellbar) mit Barytwasser (Fittig).

Oxycitronensäure: $C^6H^8O^8$, findet sich im Safte der Zuckerrüben (Lippmann). Künstlich wird dieselbe erhalten bei der Einwirkung von Kalilauge auf Chlorcitronensäure (aus Aconitsäure und HCl gebildet), sowie durch Oxydation von Parasaccharin (s. S. 564) mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39 bei 35°. Nadelförmige, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Kristalle. Schmelzp. 159 bis 160°.

i) Halogenverbindungen der Säureradikale.

Die Halogenverbindungen der Säureradikale (s. S. 30) entstehen aus den entsprechenden Säuren durch Ersatz der Säurehydroxyle durch Halogene, z. B.:

CH^3	CH^3	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$
$CO.OH$	$CO.Cl$		
Essigsäure	Acetylchlorid	Bernsteinsäure	Succinylchlorid.

Dieser Ersatz findet durch Chlor und durch Brom statt, wenn auf die möglichst entwässerten Säuren oder deren entwässerte Alkalisalze die betreffenden Tri- oder Pentahalogenverbindungen des Phosphors zur Einwirkung gelangen (Cahours, Béchamp, Thorpe), z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3—CO.OH} + PCl^5 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3—CO.Cl} + POCl^3 + HCl$$

$$\underset{\text{Propions. Natr.}}{3\,C^2H^5—CO.ONa} + PBr^3 = \underset{\text{Propionylbromid.}}{3\,C^2H^5—CO.Br} + Na^3PO^3$$

Für technische Zwecke ist an Stelle der Phosphorchloride die Anwendung von Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, in Vorschlag gebracht:

$$2\,CH^3—CO.ONa + SO^2Cl^2 = 2\,CH^3—CO.Cl + Na^2SO^4.$$

Auch Thionylchlorid: $SOCl^2$, kann für die gleichen Zwecke dienen.

Die Jodide der Säureradikale, welche nur wenig untersucht sind, können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor auf die Säuren oder auf deren Salze dargestellt werden, da hierbei, unter Abscheidung von Jod, eine tiefer greifende Zersetzung stattfindet. Sie entstehen jedoch durch Wechselwirkung zwischen Jodphosphor und den Säureanhydriden, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{3\left(\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}\!>O\right)} + 2\,PJ^3 = \underset{\text{Acetyljodid.}}{6\,CH^3—CO.J} + P^2O^3$$

Die Halogenwasserstoffsäuren sind ohne Einwirkung auf die organischen Säuren; sie sind somit nicht, wie in den Alkoholen (s. S. 161), imstande, ein Hydroxyl durch ein Halogenatom zu ersetzen.

Durch Natriumamalgam oder besser durch Natrium (in ätherischer Lösung) werden die Halogenverbindungen der Säureradikale in Aldehyde und primäre Alkohole verwandelt (s. S. 334).

Die Halogenverbindungen der Säureradikale sind meist schwere, stechend riechende, an feuchter Luft rauchende, unzersetzt flüchtige[1]) Flüssigkeiten.

---

[1]) Acetylchlorid: $CH^3—CO.Cl$, siedet bei 51°; Acetylbromid: $CH^3—CO.Br$, bei 81°; Acetyljodid: $CH^3—CO.J$, bei 108°; Propionylchlorid: $C^2H^5—CO.Cl$, bei 78°; Propionylbromid: $C^2H^5—CO.Br$, bei 104°; Propionyljodid: $C^2H^5—CO.J$, bei 127°; Butyrylchlorid: $C^3H^7—CO.Cl$, bei 101°; Isobutyrylchlorid: $C^3H^7—CO.Cl$, bei 92°; Isovalerylchlorid: $C^4H^9—CO.Cl$, bei 115°; Oxalylchlorid: $\begin{matrix}CO.Cl\\|\\CO.Cl\end{matrix}$, bei 64°; Succinylchlorid: $C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$, bei 190° usw.

Mit Wasser zusammengebracht, sinken sie zunächst in öligen Tropfen unter, um sich alsbald damit, unter lebhafter Wärmeentwickelung, zu Halogenwasserstoff und Säure umzusetzen, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3—CO.Cl} + H^2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH^3—CO.OH} + HCl$$

Ähnlich wie auf Wasser reagieren die Halogenverbindungen der Säureradikale auch auf Alkohole, indem in letzterem Falle neben Halogenwasserstoff ein zusammengesetzter Äther der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$$\underset{\text{Propionylchlorid}}{C^2H^5—CO.Cl} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Propionsäure-Äthyläther.}}{C^2H^5—CO.OC^2H^5} + HCl$$

Durch Einwirkung der Halogenverbindungen der Säureradikale auf Cyansilber resultieren die Säurecyanide, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3—CO.Cl} + \underset{\text{Cyansilber}}{AgCN} = \underset{\text{Acetylcyanid}}{CH^3—CO.CN} + \underset{\text{Chlorsilber.}}{AgCl}$$

Die Säurecyanide sind destillierbare Flüssigkeiten, welche jedoch bei der Aufbewahrung leicht durch Polymerisation in feste, kristallinische Verbindungen übergehen. Durch Ätzalkalien und durch Wasser werden sie leicht in Fettsäuren und Cyanwasserstoff gespalten, durch starke Salzsäure dagegen in Ketonsäuren übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH^3—CO.CN} + H^2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3—CO.OH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN}$$

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH^3—CO.CN} + 2H^2O + HCl = \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{CH^3—CO—CO.OH} + NH^4Cl$$

Acetylcyanid: $CH^3—CO.CN$, siedet bei 93°; Diacetylcyanid: $[CH^3—CO.CN]^2$, schmilzt bei 69°; Propionylcyanid: $C^2H^5—CO.CN$, siedet bei 108 bis 110°; Dipropionylcyanid: $[C^2H^5—CO.CN]^2$, schmilzt bei 58°.

k) Säureamide oder Amide[1]).

Ammoniak führt die Halogenverbindungen der Säureradikale in primäre Säureamide oder in Amide über (Liebig, Wöhler), d. h. in Verbin-

---

[1]) Als Amidine bezeichnet man Basen, die zu betrachten sind als primäre Säureamide, in denen das O-Atom der CO-Gruppe durch NH ersetzt ist:

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH^3—C\lessdot^{O}_{NH^2}} \qquad \underset{\text{Acetamidin.}}{CH^3—C\lessdot^{NH}_{NH^2}}$$

Die Amidine entstehen durch Behandeln der Imidoäther mit Ammoniak oder mit Aminbasen, d. h. von zusammengesetzten Äthern, in denen das O-Atom der CO-Gruppe durch NH ersetzt ist. Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch gleicher Moleküle eines Nitrils und eines Alkohols, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3—CN} + \underset{\text{Alkohol}}{C^2H^5.OH} + HCl = \underset{\text{Acetimidoäther}}{CH^3—C\lessdot^{NH}_{O.C^2H^5}, HCl}$$

$$CH^3—C\lessdot^{NH}_{O.C^2H^5}.\ HCl + NH^3 = \underset{\text{Acetamidin.}}{CH^3—C\lessdot^{NH}_{NH^2},\ HCl} + C^2H^5.OH$$

Thioamide sind Amide, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH^3—CO.NH^2} \qquad \underset{\text{Thioacetamid.}}{CH^3—CS.NH^2}$$

Die Thioamide entstehen durch Einwirkung von P^2S^5 auf die Amide, sowie von H^2S auf die Nitrile. Die Thioamide besitzen mehr sauren Charakter als die Amide.

dungen, welche aufzufassen sind als Säuren, deren Säurehydroxyle sämtlich durch die einwertige Amidgruppe: NH^2, ersetzt sind, oder als ein oder zwei Moleküle Ammoniak, worin ein bzw. zwei Wasserstoffatome durch ein Säureradikal vertreten sind, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3—CO.Cl} + NH^3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH^3—CO.NH^2} + HCl$$

$CH^3—CO.OH$	$CH^3—CO.NH^2$;	NH^3	$N\begin{cases}H^2\\(CH^3—CO)\end{cases}$
Essigsäure	Acetamid	Ammoniak	Acetamid
$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}$;	N^2H^6	$N^2\begin{cases}H^4\\\left(C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\right)\end{cases}$
Bernsteinsäure	Succinamid	Ammoniak	Succinamid.

Sind in einem Molekül Ammoniak zwei Atome Wasserstoff durch zwei einwertige oder durch ein zweiwertiges Säureradikal vertreten, so bezeichnet man diese, die zweiwertige Imidgruppe: NH, enthaltenden Verbindungen als Säureïmide oder als sekundäre Säureamide, z. B.:

$\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}>NH$	$C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH$
Diacetamid	Succinimid.

Sind in einem Molekül Ammoniak sämtliche Wasserstoffatome durch einwertige Säureradikale ersetzt, so bezeichnet man diese Verbindungen als tertiäre Säureamide, z. B.: $N(C^2H^3O)^3$, Triacetamid.

Die primären Säureamide oder Amide entstehen ferner: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säureanhydride (Krafft):

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{(C^2H^3O)^2O} + 2NH^3 = \underset{\text{Acetamid}}{C^2H^3O.NH^2} + \underset{\text{Ammoniumacetat.}}{C^2H^3O.ONH^4}$$

2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Äther (Hofmann):

$$\underset{\text{Essigsäure-Äthyläther}}{C^2H^3O.OC^2H^5} + NH^3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C^2H^3O.NH^2} + C^2H^5.OH$$

3. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze organischer Säuren oder durch fünf bis sechsstündiges Erhitzen derselben auf 230° (Hofmann):

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{C^2H^3O.ONH^4} = H^2O + \underset{\text{Acetamid.}}{C^2H^3O.NH^2}$$

4. Durch trockene Destillation der Natriumsalze organischer Säuren mit Chlorammonium (Keller, Petersen), z. B.:

$$\underset{\text{Natriumformiat}}{H—CO.ONa} + NH^4Cl = NaCl + H^2O + \underset{\text{Formamid.}}{H—CO.NH^2}$$

5. Durch zwei- bis dreitägiges Kochen von 1 Mol. Rhodanammonium mit $2^1/_2$ Mol. der wasserfreien einbasischen Säuren am Rückflußkühler und darauf folgende Destillation (Letts, Schulze):

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^3O.OH} + \underset{\text{Rhodanammonium}}{CNS.NH^4} = \underset{\text{Acetamid}}{C^2H^3O.NH^2} + H^2O + \underset{\text{Rhodanwasserstoff.}}{CNSH}$$

Sekundäre und tertiäre Säureamide entstehen nach vorstehenden Reaktionen nicht. Dieselben werden gebildet beim Erhitzen der Nitrile mit den betreffenden einbasischen Säuren bzw. deren Anhydriden (Gautier), z. B.:

$$CH^3.CN + CH^3{-}CO.OH = \begin{matrix} CH^3{-}CO \\ CH^3{-}CO \end{matrix}\!>\!NH$$

Acetonitril Essigsäure Diacetamid

$$CH^3.CN + \begin{matrix} CH^3{-}CO \\ CH^3{-}CO \end{matrix}\!>\!O = N(CH^3{-}CO)^3$$

Acetonitril Essigsäureanhydrid Triacetamid.

Die Säureamide bilden meist feste, kristallisierbare Verbindungen, die sich in Alkohol und Äther lösen. Die kohlenstoffärmeren Säureamide sind auch in Wasser löslich und unzersetzt destillierbar. Die primären Säureamide besitzen sowohl den Charakter einer schwachen Base, indem sie mit Säuren Salze bilden, als auch den einer schwachen Säure, da sie die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff gegen einige Metalle, z. B. Silber und Quecksilber, auszutauschen. Beide Arten von salzartigen Verbindungen zeigen jedoch nur eine geringe Beständigkeit. Die sekundären und tertiären Säureamide sind indifferente Stoffe, die weder basische, noch saure Eigenschaften zeigen.

Durch Kochen mit Wasser werden die Säureamide in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren übergeführt, z. B.:

$$CH^3{-}CO.NH^2 + H^2O = CH^3{-}CO.ONH^4$$

Acetamid Ammoniumacetat.

Noch leichter wird diese Zersetzung durch Kochen mit Basen oder Säuren bewirkt. Beim Erwärmen mit P^2O^5 liefern die primären Säureamide Nitrile, z. B.:

$$CH^3{-}CO.NH^2 = H^2O + CH^3{-}CN$$

Acetamid Acetonitril.

Formamid: $H{-}CO.NH^2$, welches durch wiederholtes Sättigen von Ameisensäure-Äthyläther mit Ammoniakgas und darauf folgende Destillation, sowie durch trockene Destillation von Ammoniumformiat oder eines Gemisches von Natriumformiat und Chlorammonium dargestellt wird, ist eine dicke, bei 192 bis 195° unter teilweiser Zersetzung (CO, NH^3, HCN, H^2O) siedende, bei — 1° erstarrende Flüssigkeit. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in Formamidlösung unter Bildung von Quecksilberformamid: $(H{-}CO.NH)^2Hg$, dessen Lösung zu subkutanen Injektionen empfohlen wird: *Hydrargyrum formamidatum solutum.* Das reine Quecksilberformamid ist bisher nicht bekannt.

Acetamid: $CH^3{-}CO.NH^2$, bildet zerfließliche, eigenartig riechende Kristalle, bei 82° schmelzend und bei 222° siedend. Diacetamid: $(CH^3{-}CO)^2NH$, schmilzt bei 78°, Triacetamid: $(CH^3{-}CO)^3N$, bei 78°.

Formicin: $CH^3{-}CO.NH{-}CH^2.OH$, durch Einwirkung von Formaldehyd auf Acetamid dargestellt, bildet eine sirupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24 bis 1,26. Desinfizienz (Kalle u. Co.).

Neuronal: $(C^2H^5)^2BrC{-}CO.NH^2$, Diäthyl-Bromacetamid, wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Brom-Diäthylacetylchlorid: $(C^2H^5)^2Br{-}CO.Cl$, erhalten. Weißes, kristallinisches, bei 66 bis 67° schmelzendes Pulver von schwach campherartigem Geruche. Es löst sich in etwa 115 Tln. kaltem Wasser. Kochendes Wasser führt es in HBr und Äthylcrotonsäureamid: $CH^3{-}CH = C(C^2H^5){-}CO.NH^2$, über (Schmelzp. 99°). Natronlauge spaltet das Neuronal in HBr, HCN und Diäthylketon. Schlafmittel (Kalle u. Co.).

Propionamid: $C^3H^5O.NH^2$, Schmelzp. 79°; Butyramid: $C^4H^7O.NH^2$, Schmelzp. 115°; Isobutyramid: $C^4H^7O.NH^2$, Schmelzp. 128°; Isovaleramid: $C^5H^9O.NH^2$, Schmelzp. 127°; Laurinamid: $C^{12}H^{23}O.NH^2$, Schmelzp.

102°; Myristinamid: $C^{14}H^{27}O.NH^2$, Schmelzp. 104°; Stearinsäureamid: $C^{18}H^{35}O.NH^2$, Schmelzp. 109°. Valeriansäurediäthylamid, **Valyl:** $C^5H^9O.N(C^2H^5)^2$, ist arzneilich empfohlen. Flüssigkeit, Siedep. 210°.

Oxamid: $\begin{matrix}CO.NH^2\\|\\CO.NH^2\end{matrix}$, s. S. 516; Malonamid: $CH^2(CO.NH^2)^2$, Schmelzp. 170°, in Wasser 1:12 löslich; Succinamid: $C^2H^4(CO.NH^2)^2$, Schmelzp. 242°, in Wasser 1:220 löslich. Succinimid s. S. 525.

Als Aminsäuren bezeichnet man stickstoffhaltige, die Gruppe NH^2 enthaltende Säuren, welche sich von den mehrbasischen Säuren derartig ableiten, daß die Säurehydroxyle nur teilweise durch NH^2 ersetzt sind, z. B.:

$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CO.NH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases}$
Oxalsäure	Oxaminsäure	Bernsteinsäure	Succinaminsäure.

Über Oxaminsäure, welche auch durch anhaltendes Kochen von Oxamid mit Ammoniak und Zerlegen des hierdurch gebildeten Ammoniumsalzes durch HCl darstellbar ist, s. S. 516. Succinaminsäure, durch Kochen von Succinimid mit Barytwasser darstellbar, ist eine kristallinische, leicht zersetzbare Masse.

Über die Amidosäuren, Oxysäuren, deren Alkoholhydroxyl durch NH^2 vertreten ist, s. S. 540.

l) Säureanhydride.

Die organischen Säureanhydride entstehen aus den betreffenden Säuren durch Austritt sämtlicher Wasserstoffatome der Carboxylgruppen: CO.OH, in Gestalt von Wasser. Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich dieselben auch auffassen als die Oxyde der Säureradikale, ähnlich wie man die Äther als die Oxyde der Alkoholradikale betrachten kann, z. B.:

$2\,CH^3—CO.OH$	$\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O$;	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$
Essigsäure	Essigsäureanhydrid	Bernsteinsäure	Bernsteinsäure-anhydrid

$2\,C^2H^5.OH$	$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>O$;	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	C^2H^4O
Äthylalkohol	Äthyläther	Äthylenglycol	Äthylenäther.

Die Darstellung der Anhydride einbasischer Säuren gelingt nur schwierig durch direkte Entziehung von Wasser. Dieselben werden dagegen leicht erhalten: 1. Durch Einwirkung der Säurechloride auf die wasserfreien Alkalisalze, besonders die Natriumsalze der Säuren. Enthält das angewendete Natriumsalz und Säurechlorid je dasselbe Säureradikal, so entstehen hierbei einfache Säureanhydride; sind die darin enthaltenen Säureradikale dagegen verschiedene, so werden gemischte Säureanhydride gebildet (Gerhardt), z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + CH^3—CO.ONa = \begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O + NaCl$$

Acetylchlorid — Natriumacetat — Essigsäureanhydrid

$$CH^3—CO.Cl + C^2H^5—CO.ONa = \begin{matrix}CH^3—CO\\C^2H^5—CO\end{matrix}>O + NaCl$$

Acetylchlorid — Natriumpropionat — Essigsäure-Propionsäureanhydrid.

2. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die wasserfreien Alkalisalze der Säuren (Gerhardt) z. B.:

$$4\,CH^3{-}CO.ONa + POCl^3 = 2\left(\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O\right) + NaPO^3 + 3\,NaCl$$

Natriumacetat Essigsäureanhydrid.

Ähnlich wie $POCl^3$ wirkt auch Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$ (Hentschel).

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf entwässerte Oxalsäure (Anschütz):

$$2\,CH^3{-}COCl + C^2H^2O^4 = 2\,HCl + CO^2 + CO + \begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O.$$

4. Durch Erhitzen der Säurechloride mit Silber- oder Bleinitrat (Lachowicz):

$$2\,CH^3{-}COCl + 2\,AgNO^3 = 2\,AgCl + N^2O^5 + \begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O.$$

Die Anhydride zweibasischer Säuren (s. S. 506) entstehen meist beim vorsichtigen Erhitzen der Säuren selbst, indem aus einem Molekül derselben ein Molekül Wasser austritt, z. B.:

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. = H^2O + C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O\right.$$

Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid.

Über die Anhydridbildung der Alkoholsäuren s. S. 538.

Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Stoffe von neutraler Reaktion, welche durch Wasser und durch Alkohole allmählich eine Zersetzung erleiden. Mit Wasser zusammengebracht, mischen sie sich damit zunächst nicht, zersetzen sich aber mit demselben nach einiger Zeit unter Bildung freier Säuren, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O + H^2O = 2\,CH^3{-}CO.OH$$

Essigsäureanhydrid Essigsäure.

Die kohlenstoffreicheren Säureanhydride zeigen gegen Wasser größere Beständigkeit als die kohlenstoffärmeren, so daß sie sogar mit siedendem Wasser behandelt werden können, ohne hierdurch vollständig in die entsprechenden Säuren überzugehen. Von Ätzalkalien werden alle Säureanhydride rasch in die Alkalisalze der korrespondierenden Säuren verwandelt.

In Alkohol lösen sich die Säureanhydride, unter allmählicher Bildung von zusammengesetzten Äthern und freier Säure, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O + C^2H^5.OH = CH^3{-}CO.OC^2H^5 + CH^3{-}CO.OH$$

Essigsäureanhydrid Äthylalkohol Essigsäure-Äthyläther Essigsäure.

Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff führen die erhitzten Säureanhydride in freie Säuren und Halogenverbindungen der Säureradikale über, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O + HCl = CH^3{-}CO.OH + CH^3{-}COCl$$

Essigsäureanhydrid Essigsäure Acetylchlorid.

Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und in freie chlorierte Säuren gespalten, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3{-}CO\\CH^3{-}CO\end{matrix}\!>\!O + 2\,Cl = CH^2Cl{-}CO.OH + CH^3{-}CO.Cl$$

Essigsäureanhydrid Chlor Monochloressigsäure Acetylchlorid.

Mit Aldehyden verbinden sich die Säureanhydride zu zusammengesetzten Äthern der im freien Zustande nicht bekannten zweiatomigen Alkohole, welche die beiden OH-Gruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten (s. S. 291 und 350), z. B.:

$$CH^3—COH + \begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}\!>O = CH^3—CH<\begin{matrix}O.OC—CH^3\\O.OC—CH^3\end{matrix}$$

Acetaldehyd Essigsäureanhydrid Äthylidendiacetat.

Durch Natriumamalgam werden die Säureanhydride in Aldehyde und primäre Alkohole, durch Ammoniak in Amide (s. S. 633) übergeführt.

Das Essigsäureanhydrid: $(C^2H^3O)^2O$, ist eine bewegliche, bei 137° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,080 bei 15°. Das Propionsäureanhydrid: $(C^3H^5O)^2O$, siedet bei 168°; das Normalbuttersäureanhydrid: $(C^4H^7O)^2O$, bei 192°; das Isobuttersäureanhydrid: $(C^4H^7O)^2O$, bei 182°; das Isovaleriansäureanhydrid: $(C^5H^9O)^2O$, bei 215°. Das Myristinsäureanhydrid: $(C^{14}H^{27}O)^2O$, ist eine fettartige, bei 51° schmelzende Masse; das Palmitinsäureanhydrid: $(C^{16}H^{31}O)^2O$, schmilzt bei 62°.

Das Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$, bildet farblose, bei 120° schmelzende Nadeln.

Ein Ameisensäureanhydrid: $(HCO)^2O$, und ein Oxalsäureanhydrid: $(CO)^2O$, ist nicht bekannt. Über das Malonsäureanhydrid: OC:C:CO, Kohlensuboxyd, s. I. anorg. Tl., S. 1186.

m) Äthersäuren und zusammengesetzte Äther.

Treten Alkohole und Säuren miteinander in Wechselwirkung, so findet in der Säure, unter Austritt von Wasser, ein Austausch der durch Metall vertretbaren — typischen — Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale statt, z. B.:

$$CH^3—CO.OH + CH^3.OH = CH^3—CO.OCH^3 + H^2O$$

Essigsäure Methylalkohol Essigsäure-Methyläther Wasser

$$HNO^3 + C^2H^5.OH = C^2H^5.NO^3 + H^2O$$

Salpetersäure Äthylalkohol Salpetersäure-Äthyläther Wasser

$$H^2SO^4 + C^3H^7.OH = C^3H^7.HSO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure Propylalkohol Propylschwefelsäure Wasser.

Werden bei diesem Prozesse, der sich der Einwirkung der Säuren auf die Basen zur Seite stellt, sämtliche in der betreffenden Säure vorhandenen typischen Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt, so bezeichnet man die auf diese Weise entstehende Verbindung als einen zusammengesetzten Äther oder als einen Ester, wird dagegen nur ein Teil jener typischen Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale ausgetauscht, so resultiert ein saurer Ester oder eine Äthersäure. Erstere Verbindungen entsprechen somit den neutralen, letztere den sauren Salzen, z. B.:

K^2SO^4	$KHSO^4$
Neutrales Kaliumsulfat	Saures Kaliumsulfat
$(C^2H^5)^2SO^4$	$C^2H^5HSO^4$
Schwefelsäure-Äthyläther	Äthylschwefelsäure.

Die Bildung von Äthersäuren ist naturgemäß, ebenso wie die saurer Salze, nur bei mehrbasischen Säuren möglich.

Die zusammengesetzten Äther lassen sich auch auffassen als Alkohole, in denen die Hydroxylwasserstoffatome vollständig durch Säureradikale ersetzt sind, z. B.:

$C^2H^5.OH$	$C^2H^5.O.C^2H^3O$
Äthylalkohol	Essigsäure-Äthyläther
$C^3H^5(OH)^3$	$C^3H^5(O.NO^2)^3$
Glycerin	Salpetersäure-Glycerinäther.

1. Äther anorganischer Säuren.

Von den Methoden, welche zur Darstellung der zusammengesetzten Äther anorganischer Säuren dienen, sind die nachstehenden die gebräuchlichsten:

a) Die direkte Einwirkung einbasischer Säuren auf die Alkohole, z. B.:

$$HNO^3 + C^2H^5.OH = C^2H^5.NO^3 + H^2O$$

Salpetersäure Äthylalkohol Salpetersäure-Äthyläther Wasser.

Diese Reaktion ist jedoch bei Anwendung äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure, selbst auch, wenn sie durch Erwärmung gefördert wird, stets nur eine partielle, indem das bei diesem Prozeß gebildete Wasser umgekehrt wieder eine Spaltung des gebildeten Esters in seine Komponenten:

$$C^2H^5.NO^3 + H^2O = C^2H^5.OH + HNO^3$$

herbeiführt, so daß nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt, in dem neue Äthermengen nicht gebildet werden, trotzdem die Flüssigkeit noch Alkohol und Säure im unveränderten Zustande enthält. Dieser Gleichgewichtszustand charakterisiert sich dadurch, daß die beiden, im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Reaktionen die gleiche Geschwindigkeit haben. Obige Reaktionen gehören somit zu den umkehrbaren. Ein Überschuß von Alkohol oder von Säure erhöht die Ausbeute an Ester.

Wirken mehrbasische Säuren auf Alkohole ein, so entstehen vorwiegend die entsprechenden Äthersäuren, z. B.:

$$H^2SO^4 + C^2H^5.OH = C^2H^5.HSO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure Äthylalkohol Äthylschwefelsäure Wasser.

Auch bei diesen Reaktionen tritt ein ähnlicher Gleichgewichtszustand ein, wie bei der Einwirkung der einbasischen Säuren.

b) Das Erwärmen der Silbersalze der Säuren mit den Jodverbindungen der Alkoholradikale (Clermont), z. B.:

$$Ag^3PO^4 + 3\,C^2H^5J = (C^2H^5)^3PO^4 + 3\,AgJ$$

Silberphosphat Jodäthyl Phosphorsäure-Äthyläther Jodsilber.

c) Die Einwirkung der Chloride der Säureradikale auf die Alkohole oder geeigneter noch auf deren Natriumverbindungen, die Natriumalkylate (Behrend), z. B.

$$SO^2Cl^2 + 2\,C^2H^5.ONa = (C^2H^5)^2SO^4 + 2\,NaCl$$

Schwefelsäurechlorid Natriumäthylat Schwefelsäure-Äthyläther Chlornatrium.

Die zusammengesetzten Äther der anorganischen Säuren sind fast alle ohne Zersetzung flüchtig, wogegen dies bei den Äthersäuren nicht der Fall ist. In Wasser lösen sich die zusammengesetzten Äther nur wenig, und zwar zunächst mit neutraler Reaktion, dagegen sind die Äthersäuren leicht, und zwar direkt mit stark saurer Reaktion, darin löslich. Mit Basen liefern die letzteren meist kristallisierbare Salze.

Werden die zusammengesetzten Äther und die Äthersäuren mit Wasser erhitzt, so zerfallen sie in ihre Komponenten, d. h. je in einen Alkohol und eine Säure. Besonders leicht vollzieht sich diese Spaltung

bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, wobei neben einem Alkohol das entsprechende Salz der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersäure-Äthyläther}}{C^2H^5.NO^3} + KOH = \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C^2H^5.OH} + KNO^3$$

Letzterer Prozeß wird als Verseifung bezeichnet.

α) Äther der schwefligen Säure.

Die Äther der schwefligen Säure leiten sich zum Teil ab von der symmetrischen Säure $O = S<^{OH}_{OH}$, zum Teil von der damit isomeren unsymmetrischen Verbindung $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}>S<^{H}_{OH}$.

Die Äther der symmetrischen schwefligen Säure: $SO(OR^I)^2$, (R^I = einwertiges Alkoholradikal), entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäurechlorid: $SOCl^2$, oder von Chlorschwefel: S^2Cl^2, auf die betreffenden Alkohole (Carius), z. B.:

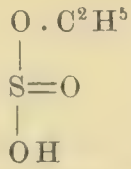
$$SOCl^2 + 2\,C^2H^5.OH = SO(O.C^2H^5)^2 + 2\,HCl$$
$$S^2Cl^2 + 3\,C^2H^5.OH = SO(O.C^2H^5)^2 + C^2H^5.SH + 2\,HCl.$$

Dieselben bilden farblose, in Wasser unlösliche, destillierbare Flüssigkeiten von pfefferminzartigem Geruche.

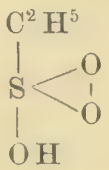
Der Schwefligsäure-Methyläther: $SO(O.CH^3)^2$, siedet bei 121°; der Schwefligsäure-Äthyläther: $SO(O.C^2H^5)^2$, bei 161°.

Saure schwefligsaure Äther oder Atherschwefligsäuren: $O = S<^{OH}_{OR^I}$, sind bis jetzt nicht bekannt. Isomer mit letzteren Verbindungen sind die Alkylsulfosäuren oder Alkylsulfonsäuren, welche als die Äthersäuren oder die sauren Ester der Säure $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}>S<^{H}_{OH}$ betrachtet werden können, z. B.:

$$\begin{matrix}O.C^2H^5\\|\\S{=}O\\|\\OH\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}C^2H^5\\|\\S<^{O}_{O}\\|\\OH\end{matrix}$$



Äthylschweflige Säure Äthylsulfonsäure.



In den Sulfonsäuren ist der Schwefel der einwertigen Gruppe SO^3H, der Sulfongruppe, direkt an Kohlenstoff gebunden, wogegen in den damit isomeren Ätherschwefligsäuren der Schwefel an Sauerstoff und letzterer erst an Kohlenstoff gebunden ist. Die Alkylsulfonsäuren zeichnen sich, im Vergleiche zu den übrigen ätherartigen Verbindungen der schwefligen Säure, durch eine große Beständigkeit aus, indem dieselben beim Kochen mit Wasser und selbst mit ätzenden Alkalien nicht zersetzt werden. Sie bilden stark sauer reagierende, zerfließliche, kristallinische Massen.

Die Alkylsulfonsäuren werden gebildet bei der Oxydation der Mercaptane (s. S. 319). Ihre Äther, d. h. die Äther der unsymmetrischen schwefligen Säure: $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}>S<^{H}_{OH}$, entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradikale auf neutrales Silbersulfit (Kurbatow), z. B.:

$$SO^2<^{Ag}_{O.Ag} + 2\,C^2H^5J = SO^2<^{C^2H^5}_{O.C^2H^5} + 2\,AgJ.$$

Da letztere Verbindungen nicht identisch, sondern nur isomer mit den symmetrischen Schwefligsäureäthern sind (der Methyläther siedet gegen 198°, der Äthyläther bei 213,5°), so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Salze der schwefligen Säure der unsymmetrischen Formel: , entsprechen (s. I. anorg. Tl., S. 205).

Bei der Einwirkung von Kalilauge werden die Äther der symmetrischen schwefligen Säure vollständig verseift, wogegen die der unsymmetrischen schwefligen Säure das Kaliumsalz einer Alkylsulfonsäure liefern.

β) Äther der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure bildet vermöge ihrer Zweibasizität zwei Reihen von ätherartigen Verbindungen: Äthersäuren und zusammengesetzte Äther, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch einwertige Alkoholradikale ersetzt werden.

1. Die Äthersäuren der Schwefelsäure oder die Alkylschwefelsäuren: R^1HSO^4 (R^1 = einwertiges Alkoholradikal), entstehen unter starker Erwärmung beim Vermischen eines primären Alkohols mit konzentrierter Schwefelsäure, ohne daß jedoch dabei eine vollständige Umsetzung zwischen Alkohol und Säure stattfindet (s. S. 638). Die Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn man auf die in wenig Schwefelsäure gelösten Alkohole Schwefelsäureanhydrid in Form von rauchender Schwefelsäure, unter sorgfältiger Abkühlung, einwirken läßt (E. Merck). Zur Abscheidung der Alkylschwefelsäuren wird das erkaltete Reaktionsprodukt mit eiskaltem Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unverändert gebliebene Schwefelsäure wird hierdurch als Baryumsulfat abgeschieden, wogegen die Baryumsalze der gebildeten Alkylschwefelsäuren gelöst bleiben und nach der Filtration durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht werden können. Die freien Alkylschwefelsäuren erhält man entweder aus der Lösung der Baryumsalze durch genaues Ausfällen des Baryums mittels Schwefelsäure, oder durch Zersetzung der durch Sättigung des obigen Reaktionsproduktes mit Bleicarbonat dargestellten Bleisalze mittels Schwefelwasserstoff.

Sekundäre Alkohole liefern unter obigen Bedingungen nur schwierig Alkylschwefelsäure; tertiäre Alkohole geben überhaupt keine derartigen Säuren.

Durch Verdunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die wässerigen Lösungen der Alkylschwefelsäuren konzentrieren, wobei letztere meist als sirupartige, stark saure Flüssigkeiten zurückbleiben.

Die Alkylschwefelsäuren entstehen auch durch direkte Vereinigung von Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe (s. S. 140).

Die Alkylschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillierbare, stark sauer reagierende Flüssigkeiten, welche mit Wasser und mit Alkohol, nicht mit Äther mischbar sind. Den Basen gegenüber verhalten sie sich als starke einbasische Säuren, deren Salze meist gut kristallisierbar sind. Bei längerem Stehen, schneller beim Kochen, zerfallen die Alkylschwefelsäuren in wässeriger Lösung in einen Alkohol und in Schwefelsäure. Ähnlich verhalten sich ihre Salze, welche namentlich durch anhaltendes Kochen der konzentrierten sauren, weniger leicht der alkalischen Lösung, in einen Alkohol und ein Sulfat zerfallen. Bei direkter Destillation liefern die Alkylschwefelsäuren und deren Salze einen Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe und freie Schwefelsäure, bezüglich ein saures Sulfat, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} = H^2SO^4 + \underset{\text{Äthylen.}}{C^2H^4}$$

Bei der Destillation im Vakuum gehen die Alkylschwefelsäuren dagegen in Schwefelsäure und Schwefelsäureäther über, z. B.:

$$\underset{\text{Methylschwefelsäure}}{2\,CH^3.HSO^4} = H^2SO^4 + \underset{\text{Dimethylsulfat}}{(CH^3)^2SO^4}.$$

Phosphorpentachlorid führt die Salze der Alkylschwefelsäuren in Chlorsulfonsäureäther: $Cl.SO^2.OR^1$ (R^1 = einwertiges Alkoholradikal), über.

Die Alkylschwefelsäuren bilden wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung der einfachen Äther (s. S. 323), sowie der zusammengesetzten Äther organischer Säuren (s. dort). Ihre Alkalisalze dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher organischer Verbindungen, z. B. der Mercaptane, der Nitrile usw.

Methylschwefelsäure: $CH^3.HSO^4$, welche beim Vermischen von zwei Teilen englischer Schwefelsäure mit einem Teile Methylalkohol und Stehenlassen dieses Gemisches während mehrerer Stunden in der Wärme gebildet wird, ist ein dickes, bei — 30° nicht erstarrendes Öl (Claesson). Das Kaliumsalz: $CH^3.KSO^4 + {}^1/_2H^2O$, bildet zerfließliche Blättchen; das Baryumsalz: $(CH^3.SO^4)^2Ba + 2H^2O$, kristallisiert in monoklinen Tafeln; das Bleisalz: $(CH^3.SO^4)^2Pb + H^2O$, bildet lange, zerfließliche Prismen.

Äthylschwefelsäure: $C^2H^5.HSO^4$, wird gebildet beim raschen Vermischen von 3,5 Tln. absolutem Äthylalkohol und 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und Stehenlassen der heißen Mischung an einem warmen Orte während mehrerer Stunden. Aus der so resultierenden Flüssigkeit kann die Äthylschwefelsäure leicht, wie oben erörtert, abgeschieden werden. Sie bildet eine wasserhelle, sirupartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,316 bei 16°. Ihr Kaliumsalz: $C^2H^5.KSO^4$, kristallisiert in wasserfreien, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslichen Tafeln. Zu dessen Darstellung führt man obiges Reaktionsprodukt zunächst durch Sättigung mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz über, versetzt dessen filtrierte Lösung mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion und verdampft schließlich, nach abermaligem Filtrieren, bei mäßiger Wärme zur Kristallisation. Das Baryumsalz: $(C^2H^5.SO^4)^2Ba + 2H^2O$, das Calciumsalz: $(C^2H^5.SO^4)^2Ca + 2H^2O$, und das Bleisalz: $(C^2H^5.SO^4)^2Pb + 2H^2O$, bilden große, blätterige, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Die Äthylschwefelsäure bildet einen Bestandteil der arzneilich angewendeten *Mixtura sulfurica acida* (Hallersches Sauer), welche durch Vermischen von einem Teile reiner konzentrierter Schwefelsäure und drei Teilen Alkohol bereitet wird.

Isoamylschwefelsäure: $C^5H^{11}.HSO^4$. Durch Mischen gleicher Teile Gärungsamylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure und Neutralisieren des einige Zeit sich selbst überlassenen Gemisches mit Baryumcarbonat erhält man zwei isomere, in großen Blättern kristallisierende Baryumamylsulfate, welche sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch Umkristallisation trennen lassen. Das schwerer lösliche, in größerer Menge entstehende Baryumsalz ist das des optisch inaktiven, das leichter lösliche das des optisch aktiven Isoamylsulfats (s. S. 285). Durch Destillation mit Wasser können aus diesen Salzen die beiden Alkoholmodifikationen gewonnen werden (Pasteur).

2. Die neutralen Äther der Schwefelsäure werden mit Ausnahme des Schwefelsäuremethyläthers: $(CH^3)^2SO^4$, nicht gebildet bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Alkohole. Sie entstehen durch Destillation der Alkylschwefelsäuren im Vakuum (s. oben), durch Einwirkung der Jodalkyle auf Silbersulfat, sowie durch Einwirkung von Sul-

furylchlorid: SO^2Cl^2, von Sulfuryloxychlorid: $SO^2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, oder von Chlorsulfonsäureäthern (s. S. 641) auf Alkohole.

Die Schwefelsäureäther bilden dicke, stechend pfefferminzartig riechende Flüssigkeiten, welche meist nicht ganz ohne Zersetzung destillierbar sind. In Alkohol und auch in Äther lösen sich dieselben leicht auf, wenig aber in Chloroform. Durch Wasser werden sie in Alkylschwefelsäuren und in Alkohol zerlegt.

Das Dimethylsulfat: $(CH^3)^2SO^4$, welches zur Methylierung organischer Verbindungen vielfach verwendet wird, entsteht durch Destillation der Methylschwefelsäure im Vakuum (s. S. 641). Letztere wird zu diesem Zwecke durch Einwirkung von SO^3 auf absoluten Methylalkohol unter 0^0 dargestellt (E. Merck). Das Dimethylsulfat siedet bei 188^0; das Diäthylsulfat: $(C^2H^5)^2SO^4$, bei 208^0.

γ) Die **Äther der unterchlorigen Säure:** $CH^3.OCl$ und $C^2H^5.OCl$, bilden gelbe, explosible Flüssigkeiten von durchdringendem Chlorgeruche. Dieselben entstehen beim Vermischen der Alkohole mit starker wässeriger, unterchloriger Säure oder beim Leiten von Chlor in ein gekühltes Gemisch des betreffenden Alkohols mit Natronlauge (Sandmeyer).

δ) Äther der salpetrigen Säure.

Die zusammengesetzten Äther der salpetrigen Säure, $C^nH^{2n+1}.O.NO$, entstehen durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid: N^2O^3, auf die betreffenden Alkohole (Brugnatelli), z. B.:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + N^2O^3 = \underset{\text{Salpetrigsäureäthyläther}}{2\,C^2H^5.O.NO} + H^2O$$

oder durch Destillation des betreffenden Alkohols mit Kaliumnitrit, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (Proust, Feldhaus, Witt). Im unreinen Zustande werden die Salpetrigsäureäther auch gebildet bei der Destillation der Alkohole mit mäßig verdünnter Salpetersäure (siehe *Spiritus nitrico-aethereus*).

Isomer mit den Salpetrigsäureäthern der Formel $C^nH^{2n+1}.O.NO$ sind die von V. Meyer entdeckten Nitroparaffine oder Nitroethane, Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe NO^2 — die Nitrogruppe — ersetzt ist. Beide Verbindungsarten enthalten die Gruppe NO^2; während jedoch in den Salpetrigsäureäthern diese Gruppe durch ein Sauerstoffatom an Kohlenstoff gebunden ist, ist die Bindung derselben in den Nitroethanen durch das Stickstoffatom vermittelt, z. B.:

CH^3	CH^3
|	|
CH^2	CH^2
|	|
$O.NO$	NO^2
Salpetrigsäure-Äthyläther	Nitroäthan.

Die Nitroethane unterscheiden sich ferner von den isomeren Salpetrigsäureäthern durch den höheren Siedepunkt und besonders durch das Verhalten gegen Kalilauge und gegen naszierenden Wasserstoff. Während die Salpetrigsäureäther durch Kalilauge gespalten (verseift) werden in einen Alkohol und in salpetrige Säure, bezüglich deren Kaliumsalz, wird in den kohlenstoffärmeren Nitroethanen hierbei ein Atom Wasserstoff gegen Kalium ausgetauscht, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetrigsäure-Äthyläther}}{C^2H^5.O.NO} + KOH = \underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + KNO^2$$

$$\underset{\text{Nitroäthan}}{C^2H^5.NO^2} + KOH = \underset{\text{Kalium-Nitroäthan.}}{C^2H^4K.NO^2} + H^2O$$

Durch naszierenden Wasserstoff (Eisen und Essigsäure) werden die Nitroethane in primäre Aminbasen übergeführt, indem die Gruppe NO^2 in die Gruppe NH^2 — die Amidogruppe — verwandelt wird. Bei allmählicher Reduktion (Zinnchlorür und Salzsäure) gehen die Nitroethane zunächst in Alkylhydroxylamin und alsdann in primäre Aminbasen über:

$CH^3.NO^2$	$CH^3.NH.OH$	$CH^3.NH^2$
Nitromethan	Methylhydroxylamin	Methylamin.

Die Salpetrigsäureäther liefern bei der gleichen Behandlung, neben einem Alkohol, Hydroxylamin und Ammoniak.

Die Nitroethane entstehen neben den damit isomeren Äthern der salpetrigen Säure bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale auf Silbernitrit (V. Meyer), z. B.:

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + \underset{\text{Silbernitrit}}{AgNO^2} = \underset{\text{Nitroäthan}}{C^2H^5.NO^2} + \underset{\text{Jodsilber.}}{AgJ}$$

Nitrohexan: $C^6H^{11}.NO^2$, und Nitrooctan: $C^8H^{17}.NO^2$, entstehen auch durch Erhitzen von Hexan, bzw. Octan mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 auf 130 bis 140° (Konowalow). Nitroethane entstehen ferner bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf einige Ketone, z. B. Dinitropropan: $C^3H^6(NO^2)^2$, aus Dipropylketon (Chancel).

Salpetrigsäure-Methyläther: $CH^3.O.NO$, ist ein angenehm riechendes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer bei —12° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Nitromethan: $CH^3.NO^2$, siedet bei 101°.

Salpetrigsäure-Äthyläther: $C^2H^5.O.NO$, bildet eine leicht bewegliche, in Wasser schwer lösliche, äpfelartig riechende Flüssigkeit, welche bei + 16° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 0,900 besitzt. Nitroäthan: $C^2H^5.NO^2$, siedet bei 113° und hat bei 13° ein spez. Gew. von 1,058.

Spiritus aetheris nitrosi.

Syn.: *Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus nitri dulcis,* versüßter Salpetergeist.

Unter obigen Bezeichnungen findet eine Flüssigkeit arzneiliche Verwendung, welche meist aus einer Lösung von Salpetrigsäure-Äthyläther, Acetaldehyd und kleinen Mengen Essigsäure-Äthyläthers in Alkohol besteht. Das Mengenverhältnis dieser Verbindungen ist ein verschiedenes, je nach der Konzentration der zur Darstellung verwendeten Salpetersäure und je nach den Bedingungen, unter denen letztere zur Einwirkung auf den Alkohol gelangt.

Eine solche Flüssigkeit wurde bereits im 15. Jahrh. von Basilius Valentinus durch Destillation eines Gemisches aus Alkohol und Salpetersäure bereitet und als *Acidum nitricum dulcificatum* oder als *Spiritus nitri dulcis* bezeichnet. Der in diesem Liquidum enthaltene Salpetrigsäure-Äthyläther ist jedoch erst i. J. 1681 durch Kunkel abgeschieden worden.

Unterwirft man ein Gemisch gleicher Gewichtsteile starker Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,40) und Äthylalkohol der Destillation, so wird als Hauptprodukt Salpetersäure-Äthyläther: $C^2H^5.O.NO^2$, gebildet. Da jedoch die Salpetersäure leicht Sauerstoff abgibt und sich hierdurch in salpetrige

Säure verwandelt, andererseits der Äthylalkohol hierbei zum Teil in seine Oxydationsprodukte übergeht, so mischen sich dem als Hauptprodukt gebildeten Salpetersäure-Äthyläther stets kleinere oder größere Mengen von Salpetrigsäure-Äthyläther: $C^2H^5.O.NO$, Acetaldehyd: $CH^3—CH:O$, Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Essigsäure-Äthyläther: $CH^3—CO.OC^2H^5$, bei, während im Destillationsrückstande Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glyoxal und Glycolsäure in wechselnden Mengen verbleiben. Ähnliche Produkte entstehen, wenn ein Gemisch aus Äthylalkohol und rauchender Salpetersäure der Destillation unterworfen wird. Der nach den älteren Vorschriften durch Destillation eines Gemisches aus 3 Tln. rauchender Salpetersäure und 24 Tln. Äthylalkohol bereitete *Spiritus nitrico-aethereus* enthielt daher als wirksamen Bestandteil hauptsächlich den unter Umständen sehr explosiblen Salpetersäure-Äthyläther.

Unterwirft man nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. II.* ein Gemisch aus 12 Tln. Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,18) und 48 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. nach 12stündigem Stehen der Destillation, so geht anfänglich nur reiner Alkohol über; erst gegen Ende der Destillation findet eine lebhafte Einwirkung statt, indem ein Teil des Alkohols durch die Salpetersäure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydiert wird, und die hierdurch erzeugte salpetrige Säure alsdann ihrerseits die Bildung eines relativ kleinen Quantums von Salpetrigsäure-Äthyläther veranlaßt:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + HNO^3 = \underset{\text{Acetaldehyd}}{C^2H^4O} + HNO^2 + H^2O$$

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{C^2H^4O} + HNO^3 = \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + HNO^2$$

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + HNO^2 = \underset{\text{Salpetrigsäure-Äthyläther.}}{C^2H^5.O.NO} + H^2O$$

Eine Bildung von Salpetersäure-Äthyläther findet unter diesen Bedingungen nicht statt, wohl aber die kleiner Mengen von Essigsäure-Äthyläther (infolge der Einwirkung von Essigsäure auf Äthylalkohol), von Ameisensäure-Äthyläther (als Produkt tiefer greifender Oxydationswirkung), und vielleicht auch von Acetal (durch Vereinigung von Acetaldehyd mit Äthylalkohol, s. S. 350). Auch Spuren von Blausäure kommen zuweilen in dem rohen *Spiritus aetheris nitrosi* vor. Ein beträchtlicher Teil der zur Darstellung des *Spiritus aetheris nitrosi* angewendeten Salpetersäure bleibt als solche in dem Destillationsrückstande unverändert zurück — bei nachstehender Vorschrift 20 Proz. —.

Darstellung. Zur Erzielung eines an Äthylnitrit reicheren Präparates werden nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* 12 Tle. Salpetersäure von 25 Proz. mit 20 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. vorsichtig überschichtet und zwei Tage, ohne Umschütteln, beiseite gestellt. Alsdann werde die Mischung in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Glasretorte (s. Fig. 37 a. S. 399) im Wasserbade der Destillation unterworfen und das Destillat durch Einleiten in 20 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz. (um eine Verflüchtigung des Äthylnitrits zu verhüten) aufgefangen. Die Destillation ist so lange fortzusetzen, als noch im Wasserbade etwas übergeht, jedoch zu unterbrechen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat ist hierauf mit gebrannter Magnesia zu neutralisieren und nach dem Filtrieren aus dem Wasserbade, bei anfänglich sehr mäßiger Wärme, zu rektifizieren, bis 32 Tle. übergegangen sind. Zweckmäßiger ist es, nur 24 Tle. abzudestillieren und dieses Destillat in 8 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz., durch Einleiten in denselben, aufzufangen.

Auch durch Zusatz von 2 bis 3 Tln. Stärke oder von ebenso viel Kupferdrehspänen oder Natriumnitrit zu dem zu destillierenden Gemische aus 40 Tln. Alkohol und 12 Tln. Salpetersäure hat man versucht, den *Spiritus aetheris nitrosi* an Äthylnitrit anzureichern.

Um konzentriertere Lösungen von Äthylnitrit zu erhalten, löse man 20 g Natriumnitrit in so viel Wasser, daß durch Zusatz von 15 g Äthylalkohol keine Fällung eintritt, und lasse alsdann dem Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure zutropfen. Das gasförmig entweichende Äthylnitrit ist hierauf in gut gekühlten Alkohol einzuleiten (Thiele).

Der nach der obigen Bereitungsweise (*Pharm. germ. Ed. IV.*) gewonnene Spiritus bildet im frisch bereiteten Zustande eine farblose, neutral reagierende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von süßlichem, etwas brennendem Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt das Präparat, infolge einer Oxydation des in demselben enthaltenen Aldehyds zu Essigsäure, sowie infolge einer Zersetzung des salpetrigsauren Äthyläthers in Alkohol und salpetrige Säure, bezüglich in Salpetersäure, eine saure Reaktion und zuweilen auch eine gelbliche Farbe an. Das Sauerwerden läßt sich einschränken durch Aufbewahrung des *Spiritus aetheris nitrosi* über einigen Kristallen von neutralem Kaliumtartrat. Unter Bildung von Weinstein und Kaliumacetat, bezüglich Kaliumnitrat wird hierdurch die freie Säure gebunden. Das spez. Gew. dieses Präparates beträgt 0,84 bis 0,85.

Mit Wasser, Alkohol und Äther ist der *Spiritus aetheris nitrosi* mischbar. Wird derselbe auf das heiße Gemisch von 5 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 2) und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gegossen, so tritt schon nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, infolge einer Zersetzung des Salpetrigsäure-Äthyläthers, eine schwarzbraune Zone auf. Jodkaliumstärkepapier wird beim Befeuchten mit *Spiritus aetheris nitrosi* infolge einer Ausscheidung von Jod alsbald gebläut.

Prüfung. Die Prüfung des *Spiritus aetheris nitrosi* beschränkt sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften desselben. Er sei vollkommen flüchtig, farblos oder nur sehr schwach gelblich gefärbt, besitze einen angenehmen Geruch und Geschmack und zeige ein spez. Gew. von 0,84 bis 0,85. Die Reaktion des Präparates sei eine neutrale oder doch nur eine sehr schwach saure, jedenfalls zeige eine Mischung aus 10 g desselben und 0,2 ccm Normalkalilauge keine saure Reaktion mehr.

Um den Gehalt des *Spiritus aetheris nitrosi* an Äthylnitrit: $C^2H^5.O.NO$, zu bestimmen, bringe man 10 g davon in einem 100 ccm-Kolben mit 20 g Kaliumchloratlösung (1 = 20) und 5 g Salpetersäure von 25 Proz. zusammen und lasse diese Mischung eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, gut bedeckt stehen. Hierauf füge man 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zu, fülle mit Wasser bis zur Marke auf, lasse das ausgeschiedene Chlorsilber absetzen und titriere den Silberüberschuß in 50 ccm des Filtrats nach Volhard (s. I. anorg. Tl., S. 1101) zurück (Dietze):

$$\underset{(225)}{3\,C^2H^5.NO^2} + HClO^3 = 3\,C^2H^5.NO^3 + \underset{(36{,}5)}{HCl}$$

$$\underset{(36{,}5)}{HCl} + \underset{(170)}{AgNO^3} = AgCl + HNO^3.$$

Nach obigen Gleichungen entspricht jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 g $AgNO^3$: 1000 ccm), welches zur Bildung von AgCl verbraucht ist, 0,0225 g $C^2H^5.NO^2$.

Der *Spiritus aetheris nitrosi* findet als belebendes und krampfstillendes Arzneimittel, sowie als Zusatz zu Rum, Franzbranntwein usw. Verwendung.

Derselbe werde, geschützt vor Licht, in kleinen, gänzlich angefüllten, sehr gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Salpetrigsäure-Butyläther: $C^4H^9.O.NO$, siedet bei 75°; Salpetrigsäure-Isobutyläther: $C^4H^9.O.NO$, bei 67 bis 68°.

Salpetrigsäure-Isoamyläther: $C^5H^{11}.O.NO$.

Molekulargewicht: 117 (*117,1 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 51,24; H: 9,47; N: 11,96; O: 27,33.)

Syn.: *Aether amylico-nitrosus, Amylium nitrosum*, Amylnitrit.

Geschichtliches. Der Salpetrigsäure-Amyläther ist von Balard i. J. 1844 entdeckt worden.

Darstellung. In ein beliebiges, in einer mit Rückflußkühler versehenen Retorte (s. Fig. 39 a. S. 442) befindliches Quantum reinen Gärungsamylalkohols vom Siedepunkte 130 bis 131° leite man bei einer Temperatur von 70 bis 90° so lange Salpetrigsäureanhydrid (s. I. anorg. Teil, S. 340) ein, als noch der Geruch nach Amylalkohol wahrzunehmen ist. Das Reaktionsprodukt werde hierauf möglichst rasch mit gebrannter Magnesia oder verdünnter Sodalösung geschüttelt, die neutrale Flüssigkeit mittels Chlorcalcium entwässert und unter Zusatz von etwas reinem Chlorcalcium und etwas gebrannter Magnesia im Wasserbade rektifiziert (vgl. Fig. 24 a. S. 172). Hierbei sammele man die zwischen 90 und 100° übergehenden Anteile, aus denen sich durch nochmalige Rektifikation leicht ein vollständig reines, bei 94 bis 95° siedendes Produkt isolieren läßt (A. Hilger):

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{2\,C^5H^{11}.OH} + N^2O^3 = H^2O + \underset{\text{Amylnitrit.}}{2\,C^5H^{11}.O.NO}$$

Eigenschaften. Der Salpetrigsäure-Isoamyläther ist eine leicht bewegliche, blaßgelbliche, neutrale Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmacke. In Wasser ist derselbe sehr wenig löslich, dagegen mischt er sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Petroleumäther in jedem Mengenverhältnisse. Die Lösung des Amylnitrits in Methylalkohol setzt sich leicht um zu Methylnitrit und Amylalkohol. Ähnlich, nur etwas langsamer, wirkt Äthylalkohol. Das Amylnitrit siedet nach Hilger bei 94 bis 95° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,902 bis 0,9026 [1]). Sein Dampf verursacht eingeatmet Beklemmungen und heftigen Kopfschmerz. Angezündet, verbrennt das Amylnitrit mit gelber, leuchtender Flamme. Das mit dem Amylnitrit isomere Nitropentan: $C^5H^{11}.NO^2$, siedet bei 150 bis 160°.

Bei längerer Aufbewahrung am Lichte und bei Zutritt der Luft erleidet der Salpetrigsäure-Amyläther leicht eine Zersetzung. Infolge der dabei stattfindenden Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure nimmt er saure Reaktion an und werden Valeriansäure, Valeriansäure-Amyläther und Amylaldehyd gebildet. Gegen konzentrierte, salz-

[1]) Nach anderen Autoren siedet das Amylnitrit bei 97 bis 99° (Chapman, Guthrie) und besitzt dasselbe bei 15° ein spez. Gew. von 0,880 (Dunstan, Williams).

säurehaltige Eisenoxydulsalzlösung, sowie gegen Ferrosulfatlösung und Schwefelsäure verhält sich das Amylnitrit wie der *Spiritus aetheris nitrosi* (s. oben).

Wegen der leichten Zersetzbarkeit werde das Amylnitrit in kleinen, mit Glasstopfen sorgfältig verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt, über einigen Kristallen von neutralem Kaliumtartrat (s. S. 645), an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Das Amylnitrit findet als Anaestheticum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich durch die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion, die vollkommene Flüchtigkeit, den Siedepunkt: 94 bis 95° (nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* 97 bis 99°) und das spez. Gew.: 0,902 bis 0,9026 bei 15° (nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* 0,87 bis 0,88).

5 ccm Amylnitrit mit 1 ccm Wasser und 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. tüchtig geschüttelt, sollen die alkalische Reaktion der letzteren nicht aufheben: ungehöriger Säuregehalt —. 1 ccm Amylnitrit mit einer klaren Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung (1 : 20), 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, rufe keine Bräunung oder Schwärzung der Mischung hervor: Valeriansäurealdehyd —. Auf 0° abgekühlt, erleide das Amylnitrit keine Trübung: Wassergehalt —.

ε) Äther der Salpetersäure.

Die Äther der Salpetersäure: $C^nH^{2n+1}.O.NO^2$, werden gebildet bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf die einatomigen Alkohole. Um jedoch die Bildung von Alkoholoxydationsprodukten und von Äthern der salpetrigen Säure zu vermeiden (s. S. 644), ist es erforderlich, daß entweder die Einwirkung der Salpetersäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur stattfindet, oder daß etwa gebildete salpetrige Säure durch einen Zusatz von Harnstoff: $CO(NH^2)^2$, zerstört wird (Millon):

$$CO(NH^2)^2 + 2HNO^2 = CO^2 + 4N + 3H^2O.$$

Beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur, sowie durch Schlag zersetzen sich die Salpetersäureäther meist unter heftiger Explosion.

Der Salpetersäure-Methyläther: $CH^3.O.NO^2$, ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 66° siedet und bei 20° ein spez. Gew. von 1,186 besitzt. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 150° findet heftige Explosion statt.

Der Salpetersäure-Äthyläther: $C^2H^5.O.NO^2$, wird nach Lossen zweckmäßig in folgender Weise bereitet: 400 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. werden mit 15 g salpetersaurem Harnstoff aufgekocht und nach dem Erkalten mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff in einer tubulierten Retorte destilliert. Sobald die Hälfte oder zwei Drittel der Flüssigkeit überdestilliert sind, läßt man durch den Tubus aus einem Scheidetrichter ein Gemisch aus 400 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 300 g absoluten Alkohols in dem Maße zufließen, als Äthylnitrat weiter abdestilliert. Der Salpetersäure-Äthyläther bildet eine farblose, angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche, mit weißer Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 86° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 1,112 besitzt. Bei Darstellung größerer Mengen dieses Äthers, ebenso beim plötzlichen starken Erhitzen desselben findet häufig heftige Explosion statt. Bei der Behandlung mit naszierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liefert er Hydroxylamin.

Der Salpetersäure-Isoamyläther: $C^5H^{11}.O.NO^2$, siedet bei 148°. Derselbe besitzt einen wanzenähnlichen Geruch.

Die von den zweiatomigen Alkoholen sich ableitenden Salpetersäureäther: $C^nH^{2n}(O.NO^2)^2$, entstehen als explosive Flüssigkeiten bei der Einwirkung der Alkylenjodide auf Silbernitrat.

Salpetersäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O.NO^2)^3$.

Syn.: Nitroglycerin, *Nitroglycerinum, Glonoïnum*, Glonoïn, Angioneurosin, Glycerylnitrat, Trinitrin, Sprengöl, *Nitroleum*.

Geschichtliches. Das Nitroglycerin wurde 1847 von Sombrero in Paris entdeckt, jedoch erst von dem Schweden Alfred Nobel 1862 fabrikmäßig dargestellt und als Sprengmittel (Dynamit) in die Technik eingeführt.

Darstellung. Die Bereitung des Nitroglycerins gelangt in großem Maßstabe in besonderen Fabriken zur Ausführung. Zur Darstellung im kleinen trägt man in ein erkaltetes Gemisch aus 2 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. rauchender Salpetersäure, unter sorgfältiger Abkühlung und unter stetem Umrühren, so viel möglichst entwässerten Glycerins in kleinen Quantitäten ein, als sich darin löst — auf 8 Tle. des Säuregemisches etwa 1 Tl. Glycerin —. Ist das Ganze innig gemischt, so läßt man es noch kurze Zeit ruhig stehen, um es alsdann unter Umrühren in die fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers einzugießen. Das gebildete Nitroglycerin sammelt sich alsbald als ein schweres Öl am Boden des betreffenden Gefäßes und kann hierauf durch Abgießen der darüber stehenden Flüssigkeit, sowie durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser, schließlich unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat, leicht von Säure und durch Klärenlassen auch von Wasser nahezu befreit werden.

Für die technische Darstellung des Nitroglycerins wendet man gewöhnlich auf 1 Tl. Glycerin eine aus 5 Tln. höchst konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 3 Tln. konzentriertester Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) bestehende „Nitriersäure“ an.

Die Nitrierung gelangt in einem bleiernen Kessel, der mit einem aus Glasscheiben bestehenden Aufsatz versehen ist, derartig zur Ausführung, daß man das Glycerin in möglichst wasserfreiem Zustande zu der auf wenigstens 20° abgekühlten und während der Nitrierung durch bleierne, in dem Kessel liegende Kühlschlangen auch auf dieser Temperatur erhaltenen Nitriersäure aus einer großen Anzahl feiner Spitzen unter Druck fließen läßt. Das Umrühren der Mischung geschieht durch Druckluft, welche aus einer mit kleinen Öffnungen versehenen Bleischlange austritt. Ist die Nitrierung beendet, so wird das Gemisch aus Nitroglycerin und Säure zur Klärung in einen zylindrischen, mit Glasansatz und Abflußhahn versehenen Bleibehälter gebracht, nach einiger Zeit die am Boden desselben abgeschiedene Schwefelsäure abgelassen und das restierende Nitroglycerin in Wasser gegossen. Die weitere Reinigung geschieht in der oben angegebenen Weise. Die bei der Nitroglycerinfabrikation abfallende salpetersäurehaltige Schwefelsäure dient, nach vollständiger Abscheidung der letzten Nitroglycerinreste durch Absetzenlassen, zur Gewinnung von Salpetersäure aus Chilisalpeter oder zur Darstellung von Nitrocellulose.

$$C^3H^5(OH)^3 + 3\,HNO^3 = C^3H^5(O.NO^2)^3 + 3\,H^2O.$$

Eigenschaften. Das Nitroglycerin bildet eine farblose oder schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von süßlichem, gewürzhaftem Geschmacke und sehr giftiger Wirkung. Dasselbe besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 1,60.

Bei + 8° erstarrt es zu einer kristallinischen, nadelförmigen, bei + 11° schmelzenden Masse. In Wasser und in Glycerin ist es fast unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich etwa 1 : 10, ebenso mischt es sich mit Methylalkohol (etwa 1 : 15), Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol usw. Von Schwefelkohlenstoff wird es in geringer Menge gelöst.

Bei schnellem Erhitzen, durch Schlag, durch starke Erschütterungen, auch bisweilen bei der Aufbewahrung, und zwar scheinbar ohne äußere Veranlassung, namentlich in schlecht ausgewaschenem Zustande, explodiert das Nitroglycerin mit furchtbarer Heftigkeit, indem es in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff usw. zerfällt. 1 g Nitroglycerin liefert hierbei 6500 ccm gasförmiger Produkte. Wird es dagegen in kleiner Menge in dünner Schicht ausgebreitet und an einer Stelle entzündet, so brennt es meist ohne Verpuffung mit leuchtender Flamme ab. Das kristallisierte Nitroglycerin explodiert unter Umständen durch Schlag oder Reibung leichter als das flüssige, so daß „gefrorene" Dynamitpatronen bisweilen schon beim Auffallen auf den Boden explodieren, während dieselben sonst durch die in der Sprengtechnik angewendeten Hilfsmittel nur schwierig zur Explosion zu bringen sind.

Zur Herstellung von schwer gefrierendem Nitroglycerin ist ein Zusatz von 5 bis 10 Proz. Trinitrotoluol oder von Dinitrochlorhydrin [durch Nitrierung von Monochlorhydrin (s. S. 300) darstellbar] empfohlen. Auch unter Anwendung eines Glycerins, welches durch mehrstündiges Erhitzen zum Sieden 20 bis 25 Proz. Diglycerin enthält, zur Nitrierung wird dieser Zweck erreicht.

Alkoholische Kalilauge zerlegt das Nitroglycerin mit Leichtigkeit in Glycerin und Kaliumnitrat, ein Beweis, daß das Nitroglycerin kein eigentlicher Nitrokörper, sondern nur ein Äther der Salpetersäure ist (s. S. 639). Ähnlich wirken Schwefelkalium, Schwefelcalcium und Schwefelammonium.

Anwendung. Das Nitroglycerin findet unter dem Namen Sprengöl oder Nobels Sprengöl als Sprengmittel vielfache Verwendung. Um den Eintritt zufälliger Explosionen bei seiner Anwendung zum Sprengen zu verhindern und es leichter transportfähig zu machen, wird es mit Kieselgur vermischt (gewöhnlich 75 Tle. Nitroglycerin und 25 Tle. Kieselgur) und alsdann unter dem Namen Dynamit zur Anwendung gebracht. Auch durch Auflösen in Methylalkohol wird die Gefahr zufälliger Explosionen des Nitroglycerins beseitigt. Weißes Dynamit ist ein Gemisch aus Nitroglycerin und Kalkgur, Fulgurit aus Nitroglycerin und Magnesiumcarbonat.

Als Dualin wird ein Gemisch bezeichnet aus Nitroglycerin und Sägespänen oder Holzmasse der Papierfabrikation, welche zuvor mit einem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure behandelt wurde; als Lithofrakteur ein Gemisch aus 12 bis 14 Proz. Baryumnitrat, 20 Proz. Infusorienerde, 55 Proz. Nitroglycerin und kleinen Mengen anderer Substanzen; als Sprenggelatine, Sprenggummi oder Ballistit eine Lösung von 7 bis 9 Tln. Schießbaumwolle in 93 Tln. Nitroglycerin; als Gelatinedynamit, Gelignit ein Gemisch aus 65 Tln. Sprenggelatine und 35 Tln. einer Mischung von 75 Proz. Natriumnitrat, 24 Proz. Holzmehl und 1 Proz. Soda; als Cordit eine aus 50 Tln. Nitroglycerin, 37 Tln. Schießbaumwolle und 5 Tln. Vaseline hergestellte Sprenggelatine; als Carbodynamit ein Gemisch aus 90 Tln. Nitroglycerin und 10 Tln. Korkkohle, als Petrargit ein Gemisch gleicher Teile nitrierter Melasse und salpetergetränkten Holzmehls, mit einem Zusatz von 12 Proz. Nitroglycerin.

Auch die als Fulminantin, Coloniapulver, Rhexit, Megonit, Carbonit, Stonit, Vigorit, *Hercules-, Vulcan-, Safety-nitro-, Judson-, Atlas-*

powder, Sebastin, Serranin usw. bezeichneten Sprengmittel enthalten, neben anderen Stoffen (Natronsalpeter, Kalisalpeter), als wesentlichen Bestandteil Nitroglycerin.

Eine einprozentige alkoholische Lösung des Nitroglycerins findet arzneilich unter der Bezeichnung Angioneurosin, eine noch verdünntere Lösung unter dem Namen Glonoin als homöopathisches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die alkoholische Nitroglycerinlösung reagiere neutral. Zur Gehaltsbestimmung erhitze man 10 g davon mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge (1 : 20) eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, neutralisiere alsdann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, verdampfe zur Trockne und bestimme in dem Rückstande die Salpetersäure nach Ulsch oder mit Hilfe von Nitron (s. I. anorg. Tl., S. 326 und 1181): $3\,N^2O^5 = 2\,C^3H^5(O.NO^2)^3$.

Zur Bestimmung des Nitroglycerins in den Nitroglycerinpastillen extrahiere man 100 Stück im sorgfältig zerkleinerten Zustande in einer Papierhülse im Soxhletschen Apparate (s. Milch) drei Stunden lang mit Äther, verjage den Äther bei möglichst niedriger Temperatur, ziehe hierauf den Rückstand bei mäßiger Wärme wiederholt mit Alkohol aus und behandle das Filtrat, wie oben angegeben ist.

Nachweis des Nitroglycerins in toxikologischen Fällen. Das möglichst zerkleinerte Untersuchungsobjekt werde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die geklärten ätherischen Extrakte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sollte dem als ölige Flüssigkeit zurückbleibenden Nitroglycerin Fett beigemengt sein, so löse man den Verdunstungsrückstand in wenig Alkohol, filtriere die Lösung und lasse letztere abermals freiwillig verdunsten. Vermischt man den so erhaltenen Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser, so scheidet sich das Nitroglycerin als ein öliges Liquidum ab.

Zur Erkennung des Nitroglycerins mische man eine Spur desselben mit einem Tropfen Anilin und füge ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure zu. Bei Gegenwart von Nitroglycerin tritt eine purpurrote, auf Zusatz von Wasser grüne Färbung ein. Ist die Menge desselben etwas beträchtlicher, so macht sich unter diesen Bedingungen eine schwarzrote Färbung und eine schwache Verpuffung bemerkbar. Brucinlösung veranlaßt unter den gleichen Bedingungen eine intensive Rotfärbung. Da indessen salpetersaure und salpetrigsaure Salze, sowie andere Nitrokörper die gleichen Reaktionen liefern, so suche man das Nitroglycerin noch durch seine explosiven Eigenschaften zu kennzeichnen. Man sauge zu diesem Zwecke eine Spur davon in ein sehr feines Kapillarrohr und erhitze den Inhalt über der Flamme; hierdurch wird alsdann eine mehr oder minder starke Detonation herbeigeführt. Auch der physiologische Versuch am Frosch: Tetanus bewirkend, dürfte für die Kennzeichnung des Nitroglycerins zu empfehlen sein.

Über die Salpetersäureäther des Mannits und Dulcits s. S. 312 u. 314.

ζ) Äther der Phosphorsäuren. Die dreibasische Phosphorsäure: $PO(OH)^3$, bildet, entsprechend ihren Salzen, drei Reihen von Äthern, z. B.:

$PO\begin{cases}(OH)^2\\O.C^2H^5\end{cases}$	$PO\begin{cases}OH\\(O.C^2H^5)^2\end{cases}$	$PO(O.C^2H^5)^3$
Monoäthylphosphorsäure	Diäthylphosphorsäure	Triäthylphosphat.

Die Monoäthylphosphorsäure, welche beim kurzen Erwärmen gleicher Teile Äthylalkohol von 95 Proz. und sirupförmiger Phosphorsäure

auf 60 bis 80° entsteht, und die Diäthylphosphorsäure, welche bei der Einwirkung von P^2O^5 auf absoluten Alkohol gebildet wird, sind sirupförmige, nicht destillierbare, stark sauer reagierende Flüssigkeiten, welche den Charakter von ein-, bezüglich zweibasischen Säuren besitzen.

Das Triäthylphosphat oder der Phosphorsäure-Äthyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 215° siedet. Derselbe entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, auf Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$, oder von Jodäthyl: C^2H^5J, auf Silberphosphat: $PO(OAg)^3$.

Die **Äther der phosphorigen Säure** leiten sich von der dreibasischen, symmetrischen Form dieser Säure: $P(OH)^3$, durch Ersatz von ein, zwei oder drei Atomen Wasserstoff durch Alkyl ab. Die bei 191° siedende Triäthylverbindung: $P(O.C^2H^5)^3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid: PCl^3, auf Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$.

Glycerinphosphorsäure: $CH^2.OH—CH.OH—CH^2.O.PO(OH)^2$, tritt in optisch aktiver Form, deren Baryum- und Calciumsalz linksdrehend ist, als Spaltungsprodukt der Lecithine (s. dort) auf; in kleiner Menge findet sie sich im normalen Harne (Sotnitschewski). Die Salze einer hiermit isomeren, optisch inaktiven Glycerinphosphorsäure sind zum arzneilichen Gebrauche empfohlen worden.

Darstellung. Zu 1 Tl. erwärmten, möglichst konzentrierten Glycerins wird in kleinen Portionen 1 Tl. wasserfreier Metaphosphorsäure: HPO^3, gesetzt und, nach eingetretener Lösung, die Flüssigkeit noch sechs Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Hierauf wird die noch warme, zähflüssige Masse in kaltes Wasser gegossen und diese Lösung mit Kalkmilch, bzw. mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Aus der filtrierten Flüssigkeit ist aldann der Überschuß an Calcium-, bzw. Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2 zu entfernen und hierauf die abermals filtrierte Lösung im Wasserbade zu verdampfen. Der Verdampfungsrückstand wird alsdann mit Alkohol, zur Entfernung des beigemengten Glycerins, verrieben, mit Alkohol ausgewaschen und nochmals in lauwarmem Wasser gelöst. Die von ausgeschiedenen Carbonaten und Phosphaten abfiltrierte Flüssigkeit ist schließlich im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten oder, nach genügender Konzentration, durch Zusatz von Alkohol zu fällen (Petit, Potonowsky).

Die sonstigen Salze der Glycerinphosphorsäure werden aus den auf diese Weise resultierenden Calcium-, bzw. Baryumverbindungen durch Umsetzung mit den betreffenden Carbonaten oder Sulfaten gewonnen.

Die Glycerinphosphorsäure ist eine zweibasische, ziemlich unbeständige Säure, die schon beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in Glycerin und Phosphorsäure zerfällt. Die gleiche Zersetzung erleiden auch die glycerinphosphorsauren Salze, wenn sie mit Mineralsäuren gekocht werden. Alkalien greifen sie, auch beim Kochen, nur wenig an. Die neutralen Glycerinphosphate sind in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Ihre Lösung reagiert meist alkalisch. In der Wärme (100 bis 130°) sind die trockenen Glycerinphosphate ziemlich beständig; beim Glühen gehen sie in Pyrophosphate über.

Die wässerige Lösung der Glycerinphosphate wird durch Bleiacetat gefällt, nicht dagegen durch Magnesiamixtur und kalte Ammoniummolybdatlösung. Bei langem Stehen oder beim Erwärmen erzeugt Ammoniummolybdatlösung, infolge der Abspaltung von Phosphorsäure, einen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.

Calciumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3.PO^3Ca + H^2O$, bildet ein weißes, in Wasser von 20° 1:30 mit alkalischer Reaktion lösliches Pulver. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen zum Kochen weiße Kristallblättchen aus. Das bei 100° getrocknete Salz verliert sein Kristallwasser erst bei 130°.

Eisenglycerinphosphat: $C^3H^7O^3.PO^3Fe + 2H^2O$, ist ein graugrünliches Pulver, welches sich bei 20° in 10 Tln. Wasser mit schwachsaurer Reaktion auflöst.

Lithiumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3.PO^3Li^2$, bildet ein weißes, kristallinisches, bei 20° in 3 Tln. Wasser mit alkalischer Reaktion lösliches Pulver. Natriumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3.PO^3Na^2 + H^2O$, resultiert als eine weiße, hygroskopische, sehr leicht lösliche Masse.

Prüfung. Die Reinheit der glycerinphosphorsauren Salze ergibt sich durch die klare Löslichkeit derselben in Wasser und die Indifferenz dieser Lösungen gegen Magnesiamixtur und Ammoniummolybdatlösung (s. oben). Beim Schütteln mit absolutem Alkohol sollen diese Salze nichts abgeben (Glycerin). Zur weiteren Kennzeichnung bestimme man den aus dem entsprechenden Pyrophosphat bestehenden Glührückstand in den zuvor bei 130° getrockneten Salzen.

Über Inositphosphorsäure, bzw. Phytin s. S. 317.

η) **Die Äther der Arsensäure und der arsenigen Säure** entsprechen im allgemeinen denen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure. Der Arsensäure-Äthyläther: $AsO(O.C^2H^5)^3$, siedet bei 235 bis 238°; der Arsensäure-Methyläther: $AsO(O.CH^3)^3$, bei 213 bis 215°; der Arsenigsäure-Äthyläther: $As(O.C^2H^5)^3$, bei 165 bis 166°; der Arsenigsäure-Methyläther: $As(O.CH^3)^3$, bei 128 bis 129°.

Glycerinarsensäure ist als Calciumsalz: $C^3H^7O^3.AsO^3Ca + H^2O$, arzneilich empfohlen. Die Darstellung desselben entspricht der des Calciumglycerinphosphats (s. S. 651), nur ist das entsprechende Gemisch aus Glycerin und Arsensäure mehrere Tage lang zu erhitzen. Weißes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

ϑ) **Äther der Borsäure.** Die der dreibasischen Borsäure: $B(OH)^3$, entsprechenden Borsäureäther: $B(O.C^nH^{2n+1})^3$, entstehen als farblose, destillierbare, neutrale Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf die betreffenden Alkohole oder beim Erhitzen der letzteren mit Borsäureanhydrid. In letzterem Falle entstehen jedoch auch stets Äther der einbasischen Metaborsäure: $BO(OH)$.

Der Borsäure-Methyläther: $B(O.CH^3)^3$, siedet bei 65°; der Borsäure-Äthyläther: $B(O.C^2H^5)^3$, **Borogen** bei 120°; der Borsäure-Isoamyläther: $B(O.C^5H^{11})^3$, bei 255°.

ι) Äther der Kohlensäure.

Während die Kohlensäure in ihren Salzen stets als eine zweibasische Säure auftritt, bildet sie mit den einatomigen Alkoholen auch Äther, in welchen sie, entsprechend der Kieselsäure: $Si(OH)^4$, die Rolle einer vierbasischen Säure: $C(OH)^4$, spielt. Letztere Verbindungen, die Äther der Orthokohlensäure, entstehen bei der Einwirkung von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, auf Natriumalkylate (Basset), z. B.:

$$CCl^3(NO^2) + 4\,C^2H^5.ONa = C(O.C^2H^5)^4 + 3\,NaCl + NaNO^2.$$

Der nach vorstehender Gleichung gebildete Orthokohlensäure-Äthyläther: $C(O.C^2H^5)^4$, siedet bei 158 bis 159°.

Die den neutralen Salzen der zweibasischen Kohlensäure entsprechenden Äther: $CO(O.C^nH^{2n+1})^2$, entstehen durch Umsetzung von Silbercarbonat mit den Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale, durch Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (s. unten) auf Natriumalkoholate, oder durch Erhitzen der Chlorkohlensäureäther mit den Alkoholen selbst.

Der Kohlensäure-Methyläther: $CO(O.CH^3)^2$, siedet bei 91°; der Kohlensäure-Äthyläther: $CO(O.C^2H^5)^2$, bei 126°; der Kohlensäure-Isoamyläther: $CO(O.C^5H^{11})^2$, bei 225°.

Die den sauren kohlensauren Salzen entsprechenden sauren Kohlensäureäther oder Alkylkohlensäuren: $CO\begin{cases}OH\\O.C^nH^{2n+1}\end{cases}$, sind im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in Gestalt ihrer Metallsalze. Letztere entstehen meist als schuppige, seideglänzende Kristalle beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die alkoholischen Lösungen der Natriumalkoholate, z. B.:

$$CO^2 + C^2H^5.ONa = CO\begin{cases}ONa\\O.C^2H^5\end{cases}.$$

Die Äther der im freien Zustande nicht bekannten Chlorameisensäure oder Chlorkohlensäure:

$\begin{matrix}H\\\vert\\CO.OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}Cl\\\vert\\CO.OH\end{matrix}$	$OC<^{OH}_{OH}$	$OC<^{Cl}_{OH}$
Ameisensäure	Chlorameisensäure	Kohlensäure	Chlorkohlensäure

entstehen als in Wasser nicht lösliche, stechend riechende, destillierbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf einatomige Alkohole (Dumas), z. B.:

$$COCl^2 + C^2H^5.OH = Cl—CO—OC^2H^5 + HCl.$$

Der Chlorkohlensäure-Methyläther: $Cl—CO—OCH^3$, siedet bei 71,4°, der Chlorkohlensäure-Äthyläther: $Cl—CO—OC^2H^5$, bei 93°, der Chlorkohlensäure-Isoamyläther: $Cl—CO—OC^5H^{11}$, bei 154°.

Die Äther der Thiokohlensäure oder der Sulfocarbonsäure: $CS(S.R^I)^2$ (R^I = einwertiges Alkoholradikal), sind gelbliche, destillierbare, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeiten. Dieselben entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale auf die Salze der Thiokohlensäure, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2CS^3 = CS(S.C^2H^5)^2 + 2\,KJ.$$

In der Mitte zwischen den ätherartigen Verbindungen der Kohlensäure und denen der Thiokohlensäure stehen bezüglich ihrer Zusammensetzung die Äther der im freien Zustande nicht bekannten Oxythiokohlensäure: HO—CS—SH. Von letzteren Verbindungen ist das nachstehend beschriebene Kaliumsalz der Äthyloxythiokohlensäure oder das xanthogensaure Kalium: $CS<^{O.C^2H^5}_{SK}$, von praktischem Interesse.

Xanthogensaures Kalium: $S=C<^{O.C^2H^5}_{SK}$.

Kalium xanthogenicum, Kaliumxanthogenat, äthyloxythiokohlensaures Kalium.

Darstellung. Eine klare Lösung von 10 Tln. geschmolzenen Ätzkalis in 30 Tln. absoluten Alkohols werde mit 15 Tln. Schwefelkohlenstoff gemischt und alsdann einige Zeit an einen kühlen Ort beiseite gestellt. Die gebildeten Kristalle:

$$\underset{(76)}{CS^2} + \underset{(56,1)}{KOH} + \underset{(46)}{C^2H^5.OH} = \underset{(160,1)}{S=C<^{O.C^2H^5}_{SK}} + H^2O$$

sammele man auf einem Saugfilter, wasche sie nach dem vollständigen Abtropfen mit etwas Äther, presse sie zwischen Fließpapier und trockene sie bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Äther oder durch freiwilliges Verdunsten im Vakuum eine weitere Kristallabscheidung herbeigeführt werden (Zeisse, Sacc).

Eigenschaften. Das xanthogensaure Kalium bildet farblose oder schwach gelbliche, seideglänzende, nadelförmige Kristalle, welche sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, gar nicht in Äther lösen. Dasselbe hat einen schwachen, eigenartigen Geruch und einen starken, schwefelartigen Geschmack. Bei der Aufbewahrung an der Luft, noch mehr in Berührung mit Luft und Wasser, erleidet es unter Gelbfärbung eine teilweise Zersetzung. Letztere findet vollständig statt, wenn man das Salz mit wenig Wasser auf 80 bis 90° erwärmt, indem es hierbei in Äthylalkohol: $C^2H^5.OH$, sulfocarbonsaures Kalium: K^2CS^3, H^2S und CO^2 zerfällt. Die wässerige Lösung des xanthogensauren Kaliums liefert mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche, aus den Metallsalzen der Xanthogensäure bestehende Niederschläge. Kupferoxydsalze veranlassen zunächst die Bildung eines braunschwarzen Niederschlages von xanthogensaurem Kupferoxyd, der sich jedoch sogleich in schön gelbe Flocken des Kupferoxydulsalzes: $(C^3H^5S^2O)^2Cu^2$, verwandelt. In einer ammoniakalischen Lösung von Nickeloxydulsulfat ruft das xanthogensaure Kalium einen rotbraunen Niederschlag hervor.

Vorstehende Reaktionen dienen nicht allein zur scharfen Erkennung des xanthogensauren Kaliums, sondern können auch zum Nachweise kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs Verwendung finden. Zu letzterem Zwecke mische man die auf Schwefelkohlenstoff zu prüfende Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volumen einer konzentrierten Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol, schüttele diese Mischung einige Zeit, setze alsdann ein gleiches Volumen Äther zu und lasse das Gemisch einige Zeit an einem kühlen Orte stehen. Die bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff ausgeschiedenen nadelförmigen Kristalle von xanthogensaurem Kalium sind alsdann, wie oben erörtert, als solche zu charakterisieren.

Die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff kann auch in der Weise zur Ausführung gelangen, daß man obige Lösung in alkoholischer Kalilauge mit Essigsäure schwach ansäuert und ihr alsdann direkt einige Tropfen Kupfersulfatlösung zufügt. (S. auch I. anorg. Tl., S. 489, sowie Senföl.)

Starke Mineralsäuren scheiden aus dem xanthogensauren Kalium die freie Xanthogensäure: $S{=}C{<}^{O.C^2H^5}_{SH}$, als ein farbloses, sauer reagierendes Öl ab, welches schon bei 24° in Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt.

Anwendung. Das reine xanthogensaure Kalium ist als Konservierungsmittel von vegetabilischen und animalischen Stoffen empfohlen worden. Das rohe Salz fand zeitweilig zur Vertilgung der Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) Verwendung. Zu dem gleichen Zwecke diente vorübergehend auch das amylxanthogensaure Kalium: $S{=}C{<}^{O.C^5H^{11}}_{SK}$, welches durch Vermischen von 90 Tln. Amylalkohol, 180 Tln. Kalilauge von 1,33 spez. Gew. und 80 Tln. Schwefelkohlenstoff bereitet wird. Beide Salze sind auch zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers und anderer Metalle benutzt worden.

z) **Äther der Kieselsäure.** Die Kieselsäureäther: $Si(OR^1)^4$ (R^1 = einwertiges Alkoholradikal), entstehen beim Zusammentreffen von Siliciumtetrachlorid: $SiCl^4$, mit den betreffenden Alkoholen, z. B.:

$$SiCl^4 + 4\,C^2H^5.OH = Si(O.C^2H^5)^4 + 4\,HCl.$$

Dieselben bilden farblose, destillierbare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, welche sich mit letzterem allmählich in einen Alkohol und in durchsichtige, zu einer harten, glasartigen Masse erstarrenden, hydratischen Kieselsäure zersetzen.

Neben den Äthern der vierbasischen Orthokieselsäure: $Si(OH)^4$, bilden sich bei obiger Bereitungsweise auch noch solche der zweibasischen Metakieselsäure: $SiO(OH)^2$.

Der Ortho-Kieselsäure-Methyläther: $Si(O.CH^3)^4$, siedet bei 121°; der Ortho-Kieselsäure-Äthyläther: $Si(O.C^2H^5)^4$, bei 165°; der Ortho-kieselsäure-Isoamyläther: $Si(O.C^5H^{11})^4$, bei 320°; der Meta-Kieselsäure-Äthyläther: $SiO(O.C^2H^5)^2$, bei 350°.

2. Äther organischer Säuren.

Die ätherartigen Verbindungen der organischen Säuren haben mit denen der anorganischen Säuren, sowohl bezüglich der Bildungsweise, als auch der Eigenschaften, große Ähnlichkeit.

Vermischt man eine organische Säure mit einem Alkohol, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam und in sehr geringem Maße eine Einwirkung statt, dagegen tritt bei höherer Temperatur eine solche leichter ein, indem unter Abspaltung von Wasser sich die Bildung eines zusammengesetzten Äthers oder Esters vollzieht. Selbst auch unter letzteren Bedingungen ist jedoch die Esterbildung, ebensowenig wie bei der Einwirkung anorganischer Säuren auf die Alkohole (s. S. 638), eine vollständige. Der Vorgang gehört zu den umkehrbaren Reaktionen, indem er nur so weit vorschreitet, bis ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den Komponenten des Systems eingetreten ist.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3—CO.OH} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} \rightleftarrows \underset{\text{Essigsäure-Äthyläther.}}{CH^3—CO.OC^2H^5} + H^2O$$

Die Folge hiervon ist, daß in dem Reaktionsprodukt stets beträchtliche Mengen der beiden Komponenten unverändert bleiben: bei Anwendung äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure etwa ein Drittel —. Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt ist stets nur ein neutraler, zusammengesetzter Äther, wogegen die im freien Zustande kaum bekannten sauren Äther der organischen Säuren oder die organischen Äthersäuren hierbei nicht gebildet werden.

In reichlicherer Menge werden die zusammengesetzten Äther organischer Säuren gebildet:

1. Bei der Destillation eines Gemisches aus einem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure mit der betreffenden freien Säure oder einem ihrer Salze. Durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entsteht hierbei zunächst eine Alkylschwefelsäure, die sich ihrerseits dann mit der vorhandenen organischen Säure oder deren Salzen zu einem zusammengesetzten Äther umsetzt (Scheele, Thénard, Liebig), z. B.:

a) $$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C^2H^5.OH} + H^2SO^4 = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + H^2O$$

b) $$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3—CO.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Äthyläther.}}{CH^3—CO.OC^2H^5} + H^2SO^4$$

2. Durch Erhitzen der Jodverbindung eines Alkoholradikales mit dem Silbersalze einer organischen Säure (Würtz), z. B.:

$$CH^3—CO.OAg + CH^3J = CH^3—CO.OCH^3 + AgJ$$

Essigs. Silber Jodmethyl Essigsäure-Methyläther.

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole (Liebig, Wöhler), z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + C^2H^5.OH = CH^3—CO.OC^2H^5 + HCl$$

Acetylchlorid Äthylalkohol Essigsäure-Äthyläther.

4. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein am Rückflußkühler erwärmtes Gemisch von Alkohol und Säure bis zur Sättigung. Dieses Verfahren beruht vielleicht darauf, daß zunächst die Chlorverbindung des Alkoholradikales, welches in dem angewendeten Alkohol enthalten ist, gebildet wird, und diese ihrerseits dann im Entstehungsmoment auf die Säure einwirkt, z. B.:

$$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$$

Äthylalkohol Chloräthyl

$$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,C^2H^5Cl = C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure Chloräthyl Bernsteinsäure-Äthyläther.

In zahlreichen Fällen hat es sich als praktisch erwiesen, die zu veresternde Säure mit einem Alkohol zu erhitzen, dem nur 3 Proz. Chlorwasserstoffgas zugefügt sind (E. Fischer, Speier).

Es ist unwahrscheinlich, daß bei dieser Reaktion zunächst ein Säurechlorid entsteht, welches dann auf den vorhandenen Alkohol, unter Bildung eines zusammengesetzten Äthers, einwirkt (s. S. 631). Der nach dieser Methode gebildete Äther wird schließlich durch Zusatz von Wasser abgeschieden (Fehling).

Die zusammengesetzten Äther der organischen Säuren bilden, mit Ausnahme der kohlenstoffreicheren, farblose, neutrale, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von angenehmem Geruche. Sowohl die kohlenstoffärmeren, flüssigen, als auch die kohlenstoffreicheren, festen, kristallinischen Äther organischer Säuren kommen in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in verschiedenen ätherischen Ölen, in den Wachsarten, in den Fetten usw.

In Wasser lösen sie sich nur wenig oder gar nicht auf, dagegen sind sie in Alkohol, Äther, Chloroform und ätherischen Ölen leicht löslich. Werden die zusammengesetzten Äther mit Wasser erhitzt, so spalten sie sich in Alkohol und Säure. Schneller und vollständiger findet diese Zerlegung — Verseifung — statt beim Erwärmen derselben mit ätzenden Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, z. B.:

$$CH^3—CO.OCH^3 + KOH = CH^3—CO.OK + CH^3.OH$$

Essigsäure-Methyläther Kaliumacetat Methylalkohol.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, namentlich in der Wärme, gehen die zusammengesetzten Äther in Säureamide (s. S. 633) über, z. B.:

$$CH^3—CO.OC^2H^5 + NH^3 = CH^3—CO.NH^2 + C^2H^5.OH$$

Essigsäure-Äthyläther Ammoniak Acetamid Äthylalkohol.

α) Äther einbasischer Säuren und einatomiger Alkohole.

Ameisensäure-Methyläther: $H—CO.OCH^3$, durch Digestion äquivalenter Mengen Methylalkohol und Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 und darauf folgende Destillation bereitet (Krämer, Grodzki), bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 32,4° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 0,9795 besitzt.

Die Darstellung des Ameisensäure-Methyläthers kann auch in folgender Weise ausgeführt werden: Zu 10 Tln. Calciumformiat lasse man in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben langsam, unter häufigem Umschütteln, 13 Tle. Methylalkohol, die zuvor mit Salzsäuregas gesättigt sind, zufließen. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung erwärme man noch kurze Zeit im Wasserbade, unter sorgfältiger Kühlung, und destilliere dann den gebildeten Ameisensäure-Methyläther ab (Volhard). Zur Reinigung des Destillates verfahre man wie bei der Darstellung des Essigsäureäthyläthers.

Ameisensäure-Äthyläther: $H—CO.OC^2H^5$. *Aether formicicus*, *Aether formicus*, Ameisenäther. Darstellung. Zur Darstellung des reinen Ameisensäure-Äthyläthers übergieße man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. Fig. 37 a. S. 399) 70 Tle. trockenen Natriumformiats mit einem erkalteten Gemische aus 60 Tln. Alkohol von 90 Proz. und 100 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Nachdem die Masse 12 Stunden gestanden hat, destilliere man dieselbe im Wasserbade bei mäßiger Temperatur und reinige das Destillat, wie unter Essigäther angegeben ist (Liebig).

Auch durch Erhitzen von Glycerin (2 Tle.), entwässerter Oxalsäure (2 Tle.) und Äthylalkohol (1 Tl.) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben (s. Fig. 25 a. S. 174) läßt sich der Ameisensäure-Äthyläther leicht bereiten und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung durch Destillation gewinnen. Die zur Ätherbildung erforderliche Ameisensäure wird hierbei durch Wechselwirkung zwischen Glycerin und Oxalsäure (s. S. 383) gebildet (Lorin).

Ein alkoholhaltiger, zur Herstellung von künstlichem Rum und Arrak unter dem Namen Rumessenz oder Rumäther verwendeter Ameisensäure-Äthyläther wird technisch nach folgendem, von Liebig angegebenem Verfahren bereitet. In eine geräumige, etwa das Zehnfache der einzutragenden Substanzen fassende, kupferne oder verbleite Destillierblase, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, trage man ein Gemisch aus 100 Tln. grob gepulverten, guten Braunsteins, 45 Tln. Wasser und 30 Tln. Kartoffelstärke ein und füge alsdann ein erkaltetes Gemisch aus 55 Tln. Alkohol von 90 Proz. und 90 Tln. konzentrierter Schwefelsäure zu. Nach Verschluß der Destillierblase erhitze man die Masse bis zur beginnenden Destillation, mäßige alsdann, zur Verhütung des Übersteigens des stark schäumenden Gemisches, möglichst die Erhitzung und beginne mit letzterer erst wieder, sobald die erste heftige Reaktion vorüber ist und die Destillation nachläßt. Die letzten, meist stark wasserhaltigen Anteile des Destillates sind von der Hauptmenge desselben zu sondern. Zeigt das auf diese Weise erhaltene Destillat saure Reaktion, so schüttele man dasselbe mit etwas gebrannter Magnesia, lasse absetzen und filtriere, oder unterwerfe die Flüssigkeit einer nochmaligen Rektifikation.

Eigenschaften. Der reine Ameisensäure-Äthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit von angenehmem, rumartigem Geruche. Er siedet bei 54 bis 55° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,917 bis 0,918. In Alkohol und Äther löst er sich in jeder Menge, in Wasser nur im Verhältnisse von 1 : 10.

Der Orthoameisensäure-Äthyläther: $HC(O.C^2H^5)^3$, durch Einwirkung von Chloroform auf Natriumalkoholat gebildet, siedet bei 145°.

Der Ameisensäure-Isoamyläther: $H—CO.OC^5H^{11}$, welcher entsprechend dem Ameisensäure-Äthyläther bereitet wird, ist eine farblose, obstartig riechende, bei 123° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,894 bei 0°.

Essigsäure-Methyläther: $CH^3—CO.OCH^3$, findet sich im rohen Holzgeiste (s. S. 206). Künstlich wird derselbe dargestellt durch Destillation von 15 Tln. wasserfreien Natriumacetats mit einem Gemische aus 8 Tln. Methylalkohol und 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (siehe Essigäther). Er bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 57° siedende, bei —100° erstarrende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,956 bei 0°.

Essigsäure-Äthyläther: $C^2H^3(C^2H^5)O^2$ oder $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$.

Molekulargewicht: 88 (*88,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 54,52; H: 9,14; O: 36,34.)

Syn.: *Aether aceticus*, *Naphta aceti*, Essigäther, Essignaphta, Äthylacetat.

Geschichtliches. Der Essigsäure-Äthyläther ist zuerst von Graf Lauragais i. J. 1759 durch Destillation gleicher Teile Weingeist und konzentrierter Essigsäure dargestellt worden. Scheele (1782) verbesserte diese Bereitungsweise dadurch, daß er jenem Gemische vor der Destillation noch Schwefelsäure zufügte.

Vorkommen. Der Essigsäure-Äthyläther findet sich in kleiner Menge in einigen französischen Weinen und dem daraus dargestellten Kognak. Er kommt ferner vor in jedem durch Oxydation von Äthylalkohol bereiteten Speiseessig, welcher einige Zeit gelagert hat.

Darstellung. 15 Tle. frisch entwässerten Natriumacetats (s. S. 391), entsprechend 25 Tln. kristallisierten Salzes, werden in einer zuvor mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. Fig. 37 a. S. 399) mit einem erkalteten Gemische aus 11 Tln. Alkohol von 95 bis 96 Proz. und 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die Mischung alsdann 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit unterwerfe man die Masse im Wasserbade der Destillation und setze letztere so lange fort, als noch etwas überdestilliert. Die durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure gebildete Äthylschwefelsäure setzt sich bei dieser Bereitungsweise mit dem Natriumacetat um zu Essigäther und saurem Natriumsulfat:

a) $\underset{\text{Äthylalkohol}}{\underset{(46)}{C^2H^5.OH}} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + H^2O$

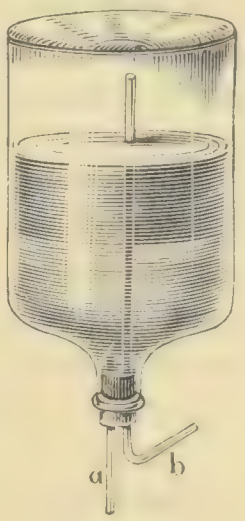
b) $\underset{\text{Natriumacetat}}{\underset{(82)}{CH^3—CO.ONa}} + \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} = \underset{\text{Essigsäure-Äthyläther.}}{\underset{(88)}{CH^3—CO.OC^2H^5}} + NaHSO^4$

Der Äthylalkohol ist zur Darstellung des Essigsäure-Äthyläthers etwas im Überschusse anzuwenden, da anfänglich Alkohol mit überdestilliert.

Das auf diese Weise gewonnene Destillat enthält außer Essigäther noch wechselnde Mengen von Wasser, Alkohol und freier Essigsäure. Um letztere

beiden Verunreinigungen zu entfernen, schüttele man das Destillat zwei- bis dreimal mit je $^1/_4$ Volum gesättigter Kochsalzlösung, der etwas Natriumcarbonat oder gebrannte Magnesia zugesetzt ist. Zu dieser Operation dient entweder ein Scheidetrichter oder eine mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Flasche, in welchen zwei Röhren eingepaßt sind, von denen die eine den Abfluß der wässerigen Schicht, die andere den Eintritt von Luft ermöglicht (Fig. 45). Der sorgfältig von der Kochsalzlösung getrennte Äther werde alsdann mit zerkleinertem, wasserfreiem Chlorcalcium entwässert (bis letzteres nicht mehr zerfließt, wozu auf 100 Tle. Essigäther 5 bis 6 Tle. $CaCl^2$ erforderlich sind), nach vollständiger Klärung hiervon abgegossen und schließlich im Wasserbade bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur rektifiziert. Die letzten Anteile des Destillats sind zu sondern, da dieselben, namentlich wenn die Temperatur höher als 80° steigt, infolge der Zersetzung eines kleinen Teiles des Essigäthers, häufig saure Reaktion und Alkoholgehalt besitzen.

Fig. 45.



Da auch die Kochsalzlösung etwas Essigsäureäthyläther aufnimmt, so kann man bei der Darstellung in größerem Maßstabe dieselbe im Wasserbade der Destillation unterwerfen und auf diese Weise noch etwas Essigäther gewinnen.

Die theoretische Ausbeute an Essigäther beträgt aus 15 Tln. wasserfreien Natriumacetats 16,1 Tle.:

$$\underset{(82)}{C^2H^3NaO^2} : \underset{(88)}{C^2H^3(C^2H^5)O^2} = 15 : x;\ x = 16{,}1.$$

In praxi übersteigt die Ausbeute 15 Tle. nicht.

2. Die Darstellung des Essigäthers kann auch nach den folgenden, für die Laboratoriumspraxis jedoch wenig geeigneten Methoden zur Ausführung gelangen. In das heiße Gemisch aus 3 Tln. Alkohol und 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet (s. oben), trage man 3 Tle. konzentrierte Essigsäure (Eisessig) ein und unterwerfe die Masse nach 12stündigem Stehen im Sandbade bei mäßiger Temperatur der Destillation. Das aus etwa 4,5 bis 5 Tln. bestehende Destillat werde alsdann, wie oben erörtert ist, gereinigt.

Bei dieser Bereitungsweise setzt sich die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol gebildete Äthylschwefelsäure direkt mit Essigsäure zu Essigsäure-Äthyläther um (s. S. 655).

Die Ausbeute an Essigäther wird hierbei etwa 4 Tle. betragen.

Letztere Bereitungsweise läßt sich auch, ähnlich wie die des Äthyläthers, dadurch zu einer kontinuierlichen gestalten, daß man ein Gemisch von je 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol von 96 Proz. in einer Retorte oder in einem Rundkolben (s. Äther, S. 326) zum Sieden (140°) erhitzt und dann allmählich ein Gemisch gleicher Teile Alkohol von 96 Proz. und Eisessig (etwa je ein Liter) derartig zufließen läßt, daß die Flüssigkeit nicht aus dem Kochen kommt. Da anfangs Äthyläther mit übergeht, so ist der in obiger Weise von Alkohol, Essigsäure usw. befreite Essigäther schließlich noch sorgfältig durch fraktionierte Destillation zu reinigen (Papst).

Zur Darstellung von vollkommen wasserfreiem Essigäther ist der durch wiederholtes Schütteln mit Kochsalzlösung oder auch mit Wasser von Alkohol befreite, hierauf durch Chlorcalcium entwässerte Essigäther noch

über etwas metallisches Natrium, welches man in dünnen Scheiben einträgt, zu rektifizieren.

Eigenschaften. Der Essigsäure-Äthyläther ist eine farblose, bewegliche, leicht entzündliche, angenehm erfrischend riechende, neutrale Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen angenehmen Geschmack besitzt. Er siedet im reinen Zustande bei 77,1° und besitzt ein spez. Gew. von 0,906 bei 15°. Der Siedepunkt des offizinellen, etwas Alkohol und häufig auch Wasser enthaltenden Essigäthers liegt bei etwa 76°. Das spez. Gew. des letzteren beträgt 0,900 bis 0,904. In betreff der Löslichkeitsverhältnisse nähert sich der Essigäther dem Äthyläther. Schüttelt man ihn mit einem gleichen Volum Wasser, so nimmt sowohl das Wasser von dem Äther auf (etwa 5 Vol.-Proz.), als auch umgekehrt der Äther von dem Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 17 Tle. Wasser 1 Tl. reinen Essigäther und 25 Tle. Essigäther 1 Tl. Wasser.

In Berührung mit Luft nimmt der Essigäther, namentlich in etwas wasserhaltigem Zustande, infolge einer Spaltung in Essigsäure und Äthylalkohol, leicht saure Reaktion an. Letztere Zersetzung tritt noch schneller ein beim Auflösen desselben in Wasser oder beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien.

Oxydierende Agenzien führen den Essigäther in Essigsäure und Acetaldehyd über. Chlor wirkt schon in der Kälte, besonders im Sonnenlichte, heftig auf ihn ein, unter Bildung verschiedener Substitutionsprodukte. Brom vereinigt sich mit dem Essigäther unter Wärmeentwickelung zu einer flüssigen Doppelverbindung: $[CH^3—CO.OC^2H^5 + Br^2]$, welche beim Erhitzen in Bromäthyl, HBr, Mono- und Dibromessigsäure zerlegt wird. Konzentrierte starke Säuren, z. B. Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure, zerlegen den Essigäther unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung der entsprechenden Äthylverbindungen.

Durch Erwärmen mit Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, geht der Essigäther unter Abspaltung von Äthylalkohol in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$ (s. S. 633), über.

Wasserfreies Chlorcalcium wird von erwärmtem Essigäther in beträchtlicher Menge gelöst unter Bildung einer leicht zersetzbaren Verbindung: $[2\,CH^3—CO.OC^2H^5 + CaCl^2]$. Ähnlich verhält sich wasserfreies Chlormagnesium.

Leitet man den Essigsäure-Äthyläther durch ein zu mäßiger Rotglut erhitztes Rohr, so zerfällt er im wesentlichen in Essigsäure und in Äthylen; bei noch höherer Temperatur werden Aceton, CH^4, CO^2, H^2O gebildet.

Anwendung. Der Essigäther dient zu arzneilichen Zwecken, sowie als Zusatz zu Fruchtsäften, Fruchtessenzen, Speiseessig usw.

Prüfung. Die Reinheit des Essigäthers ergibt sich zunächst durch die Farblosigkeit, den angenehm erfrischenden Geruch, die vollständige Flüchtigkeit und das spez. Gew.: 0,900 bis 0,904. Nach dem Verdunsten verbleibe kein unangenehmer, auch nicht an Amylacetat erinnernder Geruch.

Auf ein gleiches Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure geschichtet, mache sich auch nach längerem Stehen an der Berührungsfläche keine farbige Zone bemerkbar: Amylacetat.

Neutrale Reaktion. Empfindliches blaues Lackmuspapier werde beim Eintauchen in den zu prüfenden Essigäther nicht gerötet, ebensowenig trete eine Rötung ein, wenn ein Tropfen des Essigäthers auf dem Reagenzpapiere verdunstet.

Löslichkeit. Schüttelt man in einem graduierten Röhrchen (siehe Fig. 33 a. S. 330) gleiche Volume Wasser und Essigäther, so finde nur eine Volumvermehrung der wässerigen Schicht um $^1/_{10}$ statt. Die Löslichkeit des Äthers in Wasser ist eine um so höhere, je beträchtlicher der Alkoholgehalt desselben ist.

Nach F. Mohr lösen 100 Vol.-Tle. Wasser an

reinem	Essigäther		4 bis 5 Volume,
mit 4	Proz.	Alkoholgehalt	9 „
„ 6	„	„	11 „
„ 11	„	„	13 bis 14 „
„ 16	„	„	18 „
„ 20	„	„	21 bis 22 „
„ $33^1/_3$	„	„	36 „

Der Essigäther werde in kleinen, vollständig gefüllten Flaschen, geschützt vor Licht, an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Acetessigäther: $\begin{matrix} CO.CH^3 \\ | \\ CH^2—CO.OC^2H^5 \end{matrix}$.

(Acetylessigäther.)

Trägt man in wasser- und alkoholfreien Essigäther metallisches Natrium ein, so löst sich dasselbe unter starker Erwärmung, jedoch nur spärlicher Wasserstoffentwickelung darin auf, indem neben Natriumäthylat Natriumacetessigäther gebildet wird (J. Wislicenus):

$$3\,CH^3—CO.OC^2H^5 + 4\,Na = 3\,C^2H^5.ONa$$

Essigsäure-Äthyläther — Natriumäthylat

$$+ CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5$$

Natriumacetessigäther.

Durch Behandlung des bei obiger Reaktion entstehenden Natriumacetessigäthers mit Säuren läßt sich in demselben das Natrium durch Wasserstoff ersetzen und so der Äthyläther der Acetylessigsäure oder Acetessigsäure, der Acetylessigäther oder Acetessigäther: $CH^3—CO.CH^2—CO.OC^2H^5$, gewinnen.

Zur Darstellung des Acetessigäthers trägt man in 1 kg reinen, alkohol- und wasserfreien (wiederholt über Natrium rektifizierten) Essigäthers, der sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, allmählich 100 g metallischen Natriums, das in kleine Würfel geschnitten oder zu Draht gepreßt ist, ein. Hört die Einwirkung auf, so erwärmt man im Wasserbade, bis alles Natrium gelöst ist, und destilliert dann den überschüssigen Essigäther ab. Die noch warme flüssige Masse wird hierauf mit 550 g 50 prozentiger Essigsäure und nach dem Erkalten mit 550 g Wasser versetzt, der ausgeschiedene Äther abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholt fraktioniert (Wislicenus, Conrad).

Der Acetessigäther bildet eine farblose, angenehm grasartig riechende Flüssigkeit, welche bei 181° siedet und bei 20° ein spez. Gew. von 1,0256

besitzt. In Wasser ist er nur wenig löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 230 bis 250° zerfällt der Acetessigäther in Essigsäure-Äthyläther und in die bei 108° schmelzende und bei 269° siedende Dehydracetsäure:

$$C^8H^8O^4 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CO—O—C.CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ CH^3—CO.CH—CO—CH \end{array}.$$

Beim Kochen mit Basen oder Säuren zerfällt der Acetessigäther in Aceton, CO^2 und Äthylalkohol.

Der Acetessigäther dient zur Synthese von Ketonen, ein- und mehrbasischen Säuren, Oxysäuren usw., sowie zur Darstellung des Antipyrins und anderer Präparate.

Die Acetylessigsäure: $CH^3—CO.CH^2—CO.OH$, kommt, und zwar anscheinend frei oder als Ammoniumsalz, begleitet von Aceton und β-Oxybuttersäure, im diabetischen Harne, besonders bei schwerer Form des Diabetes, vor (Geuther, Deichmüller, v. Jaksch usw.). Auch bei starkem Fieber, Carcinom, Scharlach usw. tritt Acetessigsäure im Harn auf. Dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die schon bei gelinder Wärme in Aceton und CO^2 zerfällt. Die Salze und Äther der Acetessigsäure geben mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung.

Zum Nachweis der Acetylessigsäure im Harn versetzt man den angesäuerten und filtrierten, möglichst frischen Harn direkt mit wenig verdünnter Eisenchloridlösung: violettrote Färbung, oder man schüttelt denselben (angesäuert) mit Äther aus und schüttelt dann den Äther mit wenig Wasser, dem eine geringe Menge Eisenchloridlösung zugesetzt ist: violettrote Färbung der wässerigen Schicht, die nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden wieder verschwindet. Das Destillat eines derartigen Harns liefert Acetonreaktionen (s. S. 373).

Acetessigäthersynthesen. Durch Einwirkung von Natrium oder von Natriumäthylat wird der Acetessigäther durch Ersatz eines Wasserstoffatomes in Natriumacetessigäther: $CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5$, übergeführt. Letztere Verbindung liefert dann durch Einwirkung von Jodalkylen alkylierte Acetessigäther, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5 + CH^3J \\ = NaJ + CH^3—CO.CH(CH^3)—CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Methylacetessigäther.

In den alkylierten Acetessigäthern läßt sich durch Einwirkung von Natrium oder von Natriumäthylat von neuem ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzen. Die hierdurch gebildeten Natriumverbindungen können dann durch Einwirkung von Jodalkyl leicht in dialkylierte Acetessigäther übergeführt werden, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3—CO.CNa(CH^3)—CO.OC^2H^5 + CH^3J \\ = CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + NaJ \end{array}$$

Dimethylacetessigäther.

Werden die mono- und dialkylierten Acetessigäther mit verdünnter wässeriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser erhitzt, so zerfallen sie unter Bildung von alkylierten Ketonen (Ketonspaltung), z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3—CO.CH(CH^3)—CO.OC^2H^5 + 2KOH \\ = CH^3—CO—CH^2(CH^3) + K^2CO^3 + C^2H^5.OH \end{array}$$

Methylaceton Äthylalkohol

$$CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + 2KOH$$
$$= CH^3—CO—CH(CH^3)^2 + K^2CO^3 + C^2H^5.OH$$
Dimethylaceton Äthylalkohol.

Neben dieser, die Synthese von Ketonen ermöglichenden Spaltung tritt gleichzeitig noch eine andere, die Synthese einbasischer Säuren, alkylierter Essigsäuren, gestattende Zersetzung des Acetessigäthers (Säurespaltung) unter obigen Bedingungen auf, z. B.:

$$CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + 2KOH$$
$$= CH^3—CO.OK + (CH^3)^2CH—CO.OK + C^2H^5.OH$$
Essigs. Kalium Isobutters. Kalium Äthylalkohol.

Letztere Spaltung tritt namentlich bei Anwendung von konzentrierter alkoholischer Kalilauge ein. Werden die alkylierten Acetessigäther mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) oder Salzsäure gekocht, so findet unter CO^2-Entwickelung fast nur Ketonbildung statt.

Läßt man auf Natriumacetessigäther die Äther der monohalogensubstituierten Fettsäuren einwirken und behandelt dann das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Kalilauge, so resultieren zweibasische Säuren, z. B.:

$$CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5 + CH^2Cl—CO.OC^2H^5$$
Natrium-Acetessigäther Monochloressigäther
$$= NaCl + CH^3—CO.CH<\begin{matrix}CH^2—CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$$
Acetylbernsteinsäureäther

$$CH^3—CO.CH<\begin{matrix}CH^2—CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{matrix} + 3KOH$$
$$= \begin{matrix}CH^2—CO.OK\\|\\CH^2—CO.OK\end{matrix} + \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix} + 2C^2H^5.OH$$
Kaliumsuccinat Kaliumacetat Äthylalkohol.

Durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) geht der Acetessigäther, unter gleichzeitiger Verseifung, in β-Oxybuttersäure über; die alkylierten Acetessigäther liefern hierbei alkylierte β-Oxybuttersäuren, z. B.:

$$CH^3—CO.CH^2—CO.OC^2H^5 + H^2 + H^2O$$
$$= CH^3—CH.OH—CH^2—CO.OH + C^2H^5.OH$$
β-Oxybuttersäure Äthylalkohol.

Mit Cyanwasserstoff verbinden sich der Acetessigäther und die alkylierten Acetessigäther zu Oxycyaniden, aus denen durch Kochen mit Salzsäure Oxydicarbonsäuren gebildet werden, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3—CO\\|\\CH^2—CO.OC^2H^5\end{matrix}$$
Acetessigäther

$$\begin{matrix}CH^3—C<\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}\\|\\CH^2—CO.OC^2H^5\end{matrix}$$
Oxycyanid

$$\begin{matrix}CH^3—C<\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$$
Oxybrenzweinsäure.

Chlor führt den Acetessigäther in α-Monochloracetessigäther: $CH^3—CO.CHCl—CO.OC^2H^5$ (Siedep. 193 bis 195°), bezüglich in Dichloracetessigäther: $CH^3—CO.CCl^2—CO.OC^2H^5$, über; PCl^5 bildet Chlorcrotonsäuren und Chlorcrotonsäureäther (siehe dort). Jod verwandelt den Natrium-Acetessigäther in Diacetylbernsteinsäureäther: $\begin{matrix}CH^3—CO.CH—CO.OC^2H^5\\|\\CH^3—CO.CH—CO.OC^2H^5\end{matrix}$, farblose, bei 78° schmelzende Tafeln, welche beim Kochen mit Natronlauge in CO^2, $C^2H^5.OH$ und Acetonylaceton: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO—CH^3$ (s. S. 375), zerfallen.

Salpetrige Säure bildet Isonitrosoacetessigäther: $CH^3—CO.C(N.OH)—CO.OC^2H^5$, glänzende, bei 53° schmelzende Blättchen, die durch Ätzalkalien in Isonitrosoaceton: $CH^3—CO—CH:N.OH$, übergehen: glänzende, bei 65° schmelzende Blättchen. Hydroxylamin erzeugt Isonitrosobuttersäureäther: $CH^3—C(N.OH)—CH^2—CO.OC^2H^5$, als öliges Liquidum. Ammoniak liefert den in Prismen, die bei 34° schmelzen, kristallisierenden β-Amidocrotonsäureäther: $CH^3—C(NH^2) = CH—CO.OC^2H^5$.

Auch zu vielen anderen Reaktionen sind der Acetessigäther und die alkylierten Acetessigäther geeignet, wie z. B. zur Darstellung von Pyridin- und Chinolinderivaten, von aromatischen Verbindungen usw.

Je nach den Versuchsbedingungen tritt der Acetessigäther bei diesen Reaktionen in zwei tautomeren Formen (s. S. 64), in einer Hydroxyl- oder Enolform (I) und in einer Ketonform (II) auf:

I. $\begin{matrix} CH—CO.OC^2H^5 \\ \| \\ C(OH)—CH^3 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH^2—CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO—CH^3 \end{matrix}$

In der Enolform scheint der Acetessigäther in seinen salzartigen Verbindungen, dem Natrium- und Kupferacetessigäther, vorzuliegen.

Der Essigsäure-Propyläther: $CH^3—CO.OC^3H^7$, siedet bei 102° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,899. Der Essigsäure-Isopropyläther: $CH^3—CO.OC^3H^7$, siedet bei 92°; spez. Gew. 0,9166 bei 0°.

Der Essigsäure-Normalbutyläther: $CH^3—CO.OC^4H^9$, ist eine angenehm riechende, bei 125° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8817 bei 20°. Der Essigsäure-Isobutyläther: $CH^3—CO.OC^4H^9$, ist ein nach Ananas riechendes, bei 116° siedendes Liquidum vom spez. Gew. 0,8845 bei 16°.

Essigsäure-Isoamyläther: $CH^3—CO.OC^5H^{11}$, *Amylium aceticum*, *Aether amylio-aceticus*, Amylacetat. Darstellung. a) In das noch heiße Gemisch aus 1 Tle. reinen Gärungsamylalkohols (Siedep. 130°) und 1,2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet, trage man 1 Tl. Eisessig ein, erwärme die Mischung einige Zeit im Wasserbade und unterwerfe sie alsdann nach 12stündigem Stehen der Destillation im Sandbade. Die Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Destillates werde in ähnlicher Weise bewirkt, wie die des Essigsäure-Äthyläthers.

b) 100 Tle. entwässerten Natriumacetats, welche sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befinden, werden mit einem erkalteten Gemisch von 105 Tln. reinen Gärungsamylalkohols und 130 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (welches zuvor 24 Stunden an einem warmen Orte gestanden hat) übergossen und, nach 12stündigem Stehen, im Sandbade destilliert. Die Reinigung des Destillats s. oben.

Für technische Zwecke wird bisweilen der Essigsäure-Isoamyläther aus den nach a) oder b) bereiteten Mischungen nicht durch Destillation, sondern, nach dem Erwärmen derselben im Wasserbade und Wiedererkalten nur durch Zusatz von Wasser abgeschieden, um alsdann weiter gereinigt zu werden.

Der Essigsäure-Isoamyläther bildet eine farblose, bewegliche, neutrale, angenehm nach Birnen riechende und im verdünnten Zustande auch schmeckende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 0,875 besitzt.

Wegen seines angenehmen, birnartigen Geruches und Geschmackes findet der Essigsäure-Amyläther unter dem Namen „Birnöl“, „*Pear-oil*“, nach Zu-

satz von etwas Essigäther, in alkoholischer Lösung (1 : 10) Anwendung als Zusatz zu Konfitüren, Fruchtessenzen usw.

Essigsäure-Hexyläther: $CH^3—CO.OC^6H^{13}$, mit normaler Hexylgruppe, findet sich als ein obstartig riechendes Liquidum im ätherischen Öle von *Heracleum sphondylium* (Mösslinger). Er siedet bei 168 bis 169° und hat bei 17,5° ein spez. Gew. von 0,889.

Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$, mit normaler Octylgruppe, kommt als eine angenehm riechende Flüssigkeit in dem ätherischen Öle von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium* vor (Franchimont, Zincke, Mösslinger). Er siedet bei 206 bis 208° und besitzt ein spez. Gew. von 0,8717 bei 16°.

Die Äther der Propionsäure werden entsprechend denen der Essigsäure dargestellt. Der Propionsäure-Äthyläther: $C^2H^5—CO.OC^2H^5$, siedet bei 98,8°.

Buttersäure-Methyläther: $C^3H^7—CO.OCH^3$, ist eine nach Reinetten riechende, bei 102° siedende Flüssigkeit, welche entsprechend dem Buttersäure-Äthyläther dargestellt wird.

Buttersäure-Äthyläther: $C^3H^7—CO.OC^2H^5$, *Aether butyricus*, Äthylbutyrat, Ananasäther. Darstellung. 8 Tle. normaler Buttersäure werden in 5 Tln. Äthylalkohol gelöst und diese Lösung mit 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf etwa 80° erwärmt und einen Tag beiseite gestellt ist, gieße man dasselbe in kaltes Wasser, trenne die sich abscheidende Ätherschicht mittels eines Scheidetrichters, wasche sie mit verdünnter Sodalösung und rektifiziere den Äther, nachdem er mit Chlorcalcium entwässert ist.

Eigenschaften. Der Buttersäure-Äthyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen ananasartigen Geruch und Geschmack besitzt. Er siedet bei 120° und hat bei 18° ein spez. Gew. von 0,8978.

Der Buttersäure-Äthyläther dient im mit Alkohol verdünnten Zustande (1 : 10) als Ananasessenz (*Pine-apple-oil*) zum Aromatisieren von Konfitüren, Likören, Limonaden, Rum usw.

Der Buttersäure-Hexyläther und der Buttersäure-Octyläther finden sich in den ätherischen Ölen der Heracleumarten (s. S. 287 und 288).

Isovaleriansäure-Äthyläther: $C^4H^9—CO.OC^2H^5$, *Aether valerianicus*, Äthylvalerianat. Darstellung. Die Lösung von 2 Tln. Baldriansäure in 1 Tle. Äthylalkohol werde mit 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch entsprechend dem Buttersäure-Äthyläther (s. oben) behandelt. An Stelle von reiner Baldriansäure kann auch entwässertes Natriumvalerianat Verwendung finden, indem man 10 Tle. dieses Salzes mit einem Gemische aus 5 Tln. Äthylalkohol und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure der Destillation unterwirft (s. Essigäther).

Eigenschaften. Der Valeriansäure-Äthyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von äpfelartigem Geruche. Er siedet bei 134,5° und besitzt bei 18° ein spez. Gew. von 0,8717.

Die alkoholische Lösung des Valeriansäure-Äthyläthers dient zum Aromatisieren von Konfitüren und Getränken.

Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^9—CO.OC^5H^{11}$, Amylvalerianat. Dieser Äther wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung der Valeriansäure aus Gärungsamylalkohol (s. S. 465). Derselbe wird ferner erhalten durch Destillation von 12 Tln. entwässerten Natriumvalerianats mit

einem Gemische aus 8 Tln. Gärungsamylalkohol und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (s. Essigäther).

Der Isovaleriansäure-Isoamyläther ist eine farblose, angenehm nach Äpfeln riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 188° siedet. Derselbe findet unter dem Namen „Äpfelöl", „*Appel-oil*", Verwendung zum Aromatisieren von Konfitüren, Getränken usw.

Die zusammengesetzten Äther der kohlenstoffreicheren Fettsäuren werden meist dargestellt durch Lösen oder Suspendieren der Säure in dem betreffenden Alkohol, Sättigen der im Wasserbade erhitzten Lösung oder Mischung mit Chlorwasserstoffgas und Abscheiden des gebildeten Äthers durch Zusatz von Wasser. Die zusammengesetzten Äther mit hohem Molekulargewichte sind feste, nicht unzersetzt destillierbare, kristallisierbare Verbindungen. Einige von diesen Äthern bilden Bestandteile des sogenannten Önanthäthers (s. S. 247).

Der Capronsäure-Äthyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^2H^5$, siedet bei 166 bis 167°; der Önanthylsäure-Äthyläther: $C^6H^{13}—CO.OC^2H^5$, bei 187 bis 188°; der Caprylsäure-Äthyläther: $C^7H^{15}—CO.OC^2H^5$, bei 206°; der Pelargonsäure-Äthyläther: $C^8H^{17}—CO.OC^2H^5$, bei 227 bis 228°; der Caprinsäure-Äthyläther: $C^9H^{19}—CO.OC^2H^5$, bei 244°; der Laurinsäure-Äthyläther bei 269°; der Myristinsäure-Äthyläther: $C^{13}H^{27}—CO.OC^2H^5$, ist eine leicht schmelzende, kristallinische Masse; der Palmitinsäure-Äthyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^2H^5$, schmilzt bei 24,2°; der Stearinsäure-Äthyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^2H^5$, bei 33,7°; der Arachinsäure-Äthyläther: $C^{19}H^{39}—CO.OC^2H^5$, bei 52,5°; der Cerotinsäure-Äthyläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^2H^5$, bei 60°; der Melissinsäure-Äthyläther: $C^{29}H^{59}—CO.OC^2H^5$, bei 73°.

Kokosäther. Kognakäther, *Aether cocoinus*, *Aether cocinicus*. Unter obigen Bezeichnungen findet ein Gemisch der Äthyläther der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure usw. Verwendung als Arom des künstlichen Kognaks.

Darstellung. 100 Tle. Kokosöl werden im Dampfbade mit 100 Tln. Natronlauge von 20 Proz. vollständig verseift, die Seife in der fünffachen Menge heißen Wassers gelöst und mit roher Salzsäure im Überschuß (etwa 60 bis 65 Tle.) gelinde erwärmt, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren abgehoben, in einem Kolben mit der Hälfte ihres Gewichtes Alkohol von 95 bis 96 Proz. übergossen, im Wasserbade erwärmt und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Wärme vollständig gesättigt. Nach 24stündigem Stehen verdünne man mit Wasser, hebe die ölige Schicht ab, schüttele sie mit verdünnter Sodalösung und bewahre sie nach dem Klären in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Die kohlenstoffreichsten Glieder der zusammengesetzten Äther der Fettsäuren mit einwertigen Alkoholradikalen bilden die Hauptbestandteile des Walrates und der Wachsarten.

Als **Wachsarten**, zu welchen auch der Walrat zu zählen ist, bezeichnet man Naturprodukte pflanzlichen und tierischen Ursprungs, die als Hauptbestandteile die Ester kohlenstoffreicher einbasischer Säuren mit kohlenstoffreichen, einatomigen Alkoholen enthalten.

Walrat.

Syn.: *Cetaceum*, *Spermaceti*.

Der Walrat findet sich in dem Öle, welches besonders die muldenförmigen Vertiefungen der Schädelknochen verschiedener walfischartiger Tiere, namentlich des Pottwals oder Cachelot, *Physeter macrocephalus*, anfüllt. Der Inhalt dieser Vertiefungen und auch anderer, im Rumpfe befindlicher Hohlräume besteht beim lebenden Tiere aus einer öligen Flüssigkeit, welche sich nach dem Tode beim Abkühlen in einen festen Anteil, den Walrat, und in einen flüssigen, das Walratöl, Spermacetiöl, scheidet. Von dem anhaftenden Öle wird der Walrat durch Kolieren, Pressen, Erwärmen mit verdünnter Ätzlauge und Umschmelzen befreit. Ein Pottwal kann bis zu 3000 kg Walrat und bis zu 2000 kg Walratöl liefern.

Der Walrat bildet eine weiße, perlmutterglänzende, sich talkartig anfühlende, blätterig-kristallinische geruchlose, neutral reagierende Masse von mildem, etwas fadem Geschmacke. Nach dem Besprengen mit starkem Alkohol läßt er sich leicht pulvern. Die Handelsware schmilzt zwischen 48 und 54°; das durch Umkristallisation aus heißem Alkohol gereinigte Produkt bei 54,5°. Angezündet, brennt der Walrat mit hell leuchtender Flamme. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15° 0,945, bei 100° 0,837 bis 0,842 (Wasser von 100° = 1, s. Fette), bzw. 0,803 bis 0,809 (Wasser von 15° = 1). In kleinen Mengen läßt der Walrat sich ohne Zersetzung destillieren, bei raschem Erhitzen entsteht dagegen ein farbloses, Ceten: $C^{16}H^{32}$, enthaltendes Öl. In Wasser ist der Walrat unlöslich; in kochendem Alkohol löst er sich im Verhältnisse von etwa 1 : 10, leichter noch wird er von Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelöst.

Den Hauptbestandteil des Walrates bildet der in dünnen, glänzenden Blättchen kristallisierende, bei 53,5° schmelzende Palmitinsäure-Cetyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$, dem geringe Mengen der zusammengesetzten Äther der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, vermutlich mit den Radikalen der jenen drei Säuren entsprechenden einatomigen Alkohole Lethal: $C^{12}H^{25}.OH$, Methal: $C^{14}H^{29}.OH$, und Stethal: $C^{18}H^{37}.OH$, beigemischt sind (Heintz).

Wässerige Kalilauge greift den Walrat nur langsam an; alkoholische Kalilauge zerlegt ihn in der Wärme im wesentlichen in Cetylalkohol und palmitinsaures Kalium (s. S. 478).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Walrates ergibt sich durch die im vorstehenden erörterten Eigenschaften. Er sei nicht gefärbt, besitze keinen ranzigen Geruch, zeige blätteriges Gefüge, habe Perlmutterglanz und röte mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht. Sein Schmelzpunkt liege zwischen 48 und 54°; das spez. Gew. desselben betrage 0,940 bis 0,950 (über die Bestimmung des Schmelzpunktes und des spez. Gew. siehe unter Wachs).

Wird 1 g Walrat mit 1 g geglühten Natriumcarbonats und 50 ccm Weingeist gekocht, so darf im Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure höchstens eine Trübung, jedoch kein Niederschlag entstehen: Stearinsäure.

Anwendung. Der Walrat dient als Zusatz zu Salben und Ceraten, sowie als Material zur Herstellung von Kerzen — Walratkerzen —.

Bienenwachs.

a) **Gelbes Wachs,** *Cera flava*, *Cera citrina*. Das Bienenwachs wird von den geschlechtslosen Bienen, und zwar hauptsächlich von den jüngeren

Arbeitsbienen (*Apis mellifica*) vermittelst besonderer Drüsenorgane als das Verdauungsprodukt des gesammelten Nektars an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättchen oder Häutchen abgesondert. Das an dieser Stelle abgesonderte Wachs wird alsdann von den Bienen mit der Zunge aufgenommen und es werden daraus mittels der Kiefer die sechseckigen, zur Aufnahme der Brut und des Honigs bestimmten Zellen geformt.

Behufs Gewinnung des Wachses befreit man die zu Tafeln vereinigten Wachszellen (Waben) durch gelindes Erwärmen, meist unter gleichzeitiger Anwendung von Zentrifugalmaschinen, von Honig, reinigt die zurückbleibende Wachsmasse durch Pressen, sowie Schmelzen in heißem Wasser von noch anhängendem Honig und anderen Unreinigkeiten und gießt schließlich die geschmolzene und geklärte Masse in flache Gefäße aus.

Das naturelle Bienenwachs bildet eine gelb gefärbte, durchscheinende, in der Wärme der Hand erweichende, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm-honigartigem Geruche und sehr schwachem, etwas balsamischem Geschmacke. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 63,5 und 64,5°; sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,960 und 0,970 bei 15°, gewöhnlich beträgt dasselbe 0,965 bei 15°. Bei 100° beträgt das spez. Gew. 0,845 bis 0,847 (Wasser von 100° = 1, s. Fette), bzw. 0,813 bis 0,816 (Wasser von 15° = 1). Bei der trockenen Destillation liefert das Wachs eine butterartig erstarrende Masse, das sogenannte Wachsöl, *Oleum Cerae*, welches im wesentlichen aus einem Gemische von Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, und Melen: $C^{30}H^{60}$, mit öligen Zersetzungsprodukten des Wachses besteht. Ein Acroleïngeruch tritt bei der Wachsdestillation nicht auf. Angezündet, brennt das Wachs mit leuchtender Flamme.

In Wasser und in kaltem Alkohol ist das Wachs unlöslich. Siedender Alkohol nimmt einen Teil davon auf: Cerin —, während ein anderer Teil davon — das Myricin — ungelöst bleibt. Das Mengenverhältnis dieser beiden Teile ist ein verschiedenes, je nach der Menge des angewendeten Alkohols und der Dauer des Kochens. Wird das Wachs mit 300 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zwei bis drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so löst es sich vollständig bis auf die 0,6 bis 1,5 Proz. betragenden Verunreinigungen auf. Der in heißem Alkohol leichter lösliche Teil des Bienenwachses, das Cerin, besteht im wesentlichen aus freier Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$, der kleine Mengen von Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$, sowie einer klebrigen, aromatisch riechenden Substanz, des Ceroleïns, und vielleicht noch andere kohlenstoffreiche Fettsäuren beigemischt sind. Der Hauptbestandteil des in siedendem Alkohol schwer löslichen Wachsanteiles, des Myricins, besteht im wesentlichen aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$ [1]), dem kleine Quantitäten der zusammengesetzten Äther der Palmitinsäure, vielleicht auch der Stearinsäure und einer der Oxalsäurereihe angehörenden, bei 44° schmelzenden Säure mit den Radikalen des Melissylalkohols: $C^{30}H^{61}.OH$, des Cerylalkohols: $C^{26}H^{53}.OH$, und vielleicht auch des Cetylalkohols: $C^{16}H^{33}.OH$, beigemengt sind (Brodie, Schwalb, Nafzger, Eichel).

Außer diesen zusammengesetzten Äthern enthält das Bienenwachs nach Schwalb noch 5 bis 6 Proz., nach Buisine sogar noch 12 bis 14 Proz.

---

[1]) Nach F. Schwalb kommt dem aus obigem Äther durch Verseifung dargestellten Melissylalkohol wahrscheinlich die Formel $C^{31}H^{64}O$, und der hieraus gewonnenen Melissinsäure die Formel $C^{31}H^{62}O^2$ zu. Beide Verbindungen schmelzen um etwa 1° niedriger als die entsprechenden, aus Carnaubawachs dargestellten Verbindungen.

paraffinartiger Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 60,5 und 68°, vielleicht den Formeln $C^{27}H^{56}$ und $C^{31}H^{64}$ entsprechend.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl löst sich das Wachs, namentlich in der Wärme, leicht und vollständig auf, wogegen es von Äther und Benzol nur zum Teil gelöst wird.

b) **Weißes Wachs,** *Cera alba.* Um das naturelle Bienenwachs von seinem gelben Farbstoffe zu befreien, schmilzt man dasselbe mit Wasser, unter Zusatz von etwas Alaun, um, gießt es in dünne Tafeln aus oder bringt es in pulverige, feine Verteilung und setzt es so lange dem Einflusse des Sonnenlichtes aus, bis der Farbstoff gebleicht ist. Durch Umschmelzen und abermalige Einwirkung des Sonnenlichtes wird der Bleichprozeß alsdann vollendet. Auch unter Mitwirkung von Kaliumpermanganat, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd und ähnlichen Oxydationsmitteln wird der Bleichprozeß des gelben Wachses durchgeführt.

Das durch das Sonnenlicht gebleichte Wachs besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt — 64 bis 65° — und ein etwas höheres spez. Gew. — 0,963 bis 0,973 bei 15°, im Mittel 0,970 bei 15° — als das ungebleichte. Bei dem mit Kaliumpermanganat gebleichten weißen Wachse liegen Schmelzpunkt und spez. Gew. etwas niedriger als beim gelben. Dasselbe ist auch in Chloroform nicht vollständig löslich. Um der Brüchigkeit des weißen Wachses zu begegnen, pflegt man demselben eine geringe Menge Talg zuzusetzen.

Prüfung des Bienenwachses.

Die gute Beschaffenheit des Bienenwachses ergibt sich, außer durch das Äußere, den Geruch und den Geschmack, durch folgende Merkmale:

Wassergehalt. Das zu prüfende Wachs zeige auf der frischen Bruchfläche keine Wassertröpfchen, sondern erscheine als eine vollkommen gleichartige Masse.

Fremde Beimengungen. In der 10- bis 12fachen Menge Chloroform oder Terpentinöl löse sich das Wachs bei gelindem Erwärmen vollkommen zu einer klaren oder doch nur sehr wenig getrübten Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen weder Wassertröpfchen, noch mechanische Verunreinigungen ausscheiden. Auch beim Schmelzen des Wachses in einem Reagensglase mache sich keine derartige Abscheidung bemerkbar.

Fremde Farbstoffe, Stearinsäure. Wird 1 Tl. Wachs mit 10 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. fünf Minuten lang, unter Ergänzung des verdampfenden Alkohols, gekocht und die Mischung nach mehrstündiger Abkühlung filtriert, so zeige das Filtrat, unter Anwendung von gelbem Wachs, höchstens eine blaßgelbliche Färbung. Der alkoholische Auszug des weißen Wachses sei ungefärbt. Sollte der Färbung des gelben Wachses durch Curcuma, Gummigutti oder Teerfarbstoffe nachgeholfen sein, so ist das alkoholische Filtrat intensiv gelb gefärbt. Beim Vermischen dieses alkoholischen Filtrats mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser trete nur eine schwache Opalisierung auf und zeige letztere Mischung neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion. Bei Gegenwart von Stearinsäure findet eine Abscheidung weißer Flocken statt und zeigt die Mischung deutlich saure Reaktion.

Spezifisches Gewicht. Das spez. Gew. des gelben Wachses schwanke zwischen 0,960 bis 0,970 (nach *Pharm. germ. Ed. IV.* 0,962 bis 0,966), das des weißen Wachses zwischen 0,963 und 0,973 (nach *Pharm. germ. Ed. IV.* 0,966 bis 0,970; s. oben). Ein Gehalt an Paraffin, an Talg und an Fett würde das spez. Gew. des Wachses herabdrücken, wogegen ein Gehalt

an japanischem Wachs, an Stearinsäure und an Harz dasselbe erhöht. Zur Bestimmung des spez. Gew. befreie man zunächst das zu prüfende Wachs von eingeschlossenen Luftblasen und Spuren von Feuchtigkeit, indem man dasselbe in einem Schälchen mit Ausguß einige Zeit im Wasserbade erhitzt und die geschmolzene Masse alsdann tropfenweise in ein Becherglas mit Alkohol von 96 Proz. derartig fallen läßt, daß der Ausguß des Schälchens die Oberfläche des Alkohols nahezu berührt. Nachdem die so erhaltenen kompakten Wachskugeln 24 Stunden gelegen haben, bringe man sie in ein durch gelindes Erwärmen von Luftblasen befreites, auf 15° abgekühltes Gemisch aus 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol von 90 bis 91 Proz., beseitige die an dem Wachse haftenden Luftblasen durch Reiben mit dem Finger und setze nötigenfalls unter Umrühren noch so viel Wasser oder Alkohol der alkoholischen Flüssigkeit zu, bis die Wachskugeln bei 15° sich in der Mitte der Flüssigkeit schwebend erhalten. Das spez. Gew. der alkoholischen Flüssigkeit, welches hierauf mit einer Senkspindel oder mittels der Mohrschen Wage zu ermitteln ist, entspricht alsdann dem des geprüften Wachses.

An Stelle dieser Wachskugeln kann man auch eine etwa 2 mm dicke und 2 bis 3 cm im Durchmesser haltende Wachsscheibe verwenden, welche leicht durch Schmelzen des Wachses auf einem flachen Uhrglase und Loslösen der erstarrten Scheibe durch erneutes vorsichtiges Erwärmen zu erhalten ist.

Nachstehende Tabelle illustriert den Einfluß des Ceresinzusatzes zu Bienenwachs auf das spez. Gew. des letzteren (E. Dieterich):

Gelbes Wachs von 0,963 spez. Gew. Tle.	Gelbes Ceresin von 0,922 spez. Gew. Tle.	Spez. Gew. der Mischung	Weißes Wachs von 0,973 spez. Gew. Tle.	Weißes Ceresin von 0,918 spez. Gew. Tle.	Spez. Gew. der Mischung
80	20	0,9575	80	20	0,962
60	40	0,950	60	40	0,951
40	60	0,937	40	60	0,938
20	80	0,931	20	80	0,932

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liege zwischen 63,5 und 64,5°, der des weißen Wachses zwischen 64 und 65°. Ein Zusatz von Paraffin, Talg oder japanischem Wachs erniedrigt den Schmelzpunkt, wogegen ein Gehalt an Carnaubawachs, Harz und Stearinsäure denselben erhöht. Um den Schmelzpunkt des Wachses zu ermitteln, verflüssige man eine kleine Menge desselben auf einem Uhrglase, sauge etwas (eine etwa 1 cm lange Schicht) davon in ein offenes, kapillar ausgezogenes Röhrchen, befestige letzteres, nachdem es 24 Stunden gelegen hat, an einem Thermometer und bestimme alsdann in einem mit Wasser gefüllten Becherglase den Schmelzpunkt des wieder erstarrten Wachses (s. S. 125).

Fichtenharz. 5 g des zu prüfenden Wachses erhitze man mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spez. Gew. 1,32 bis 1,33) in einem Kolben zum Sieden und erhalte die Masse darin eine Minute lang. Hierauf füge man dem Gemische ein gleiches Volum kalten Wassers und alsdann unter Umschwenken so viel Ammoniak zu, daß die Flüssigkeit stark danach riecht. Bei reinem Wachse besitzt die von dem ausgeschiedenen Wachse abgegossene Flüssigkeit nur eine gelbe Farbe, wogegen dieselbe bei

Anwesenheit von Fichtenharz, infolge gebildeter Nitroprodukte, mehr oder minder intensiv rotbraun gefärbt erscheint (schon bei Gegenwart von 1 bis 2 Proz.). Zum Vergleiche führe man die gleiche Operation mit einem notorisch reinen Wachse aus.

Stearinsäure, Pflanzenwachs usw. Erhitzt man unter Umschwenken 1 g reines Wachs mit 10 ccm Wasser und 3 g kristallisiertem Natriumcarbonat bis zum lebhaften Sieden und läßt hierauf erkalten, so scheidet sich das Wachs in der Ruhe allmählich an der Oberfläche als fester Kuchen ab, während die darunter befindliche Flüssigkeit klar oder doch nur opalisierend erscheint. Ist das Wachs dagegen mit Stearinsäure, Pflanzenwachs, Harz oder Talg verfälscht, so findet keine oder doch nur eine sehr unvollkommene Abscheidung des Wachses statt, indem die ganze Masse beim Erkalten, infolge einer Bildung von Seife, stark milchig getrübt erscheint oder gleichmäßig dick wird. Zum Vergleiche führe man die gleiche Probe mit reinem Wachse aus.

Paraffin. Ein größerer Paraffingehalt verändert einesteils die äußeren Eigenschaften des Wachses, indem er letzterem die klebrige Beschaffenheit beim Kneten zwischen den Fingern benimmt und dasselbe sich infolgedessen mehr oder minder glatt und schlüpfrig anfühlt, anderenteils beeinflußt er den Schmelzpunkt und das spez. Gew. (s. oben).

Zur Kennzeichnung der Reinheit des Bienenwachses eignet sich, neben den vorstehenden Reaktionen, sehr gut die Hübl'sche Prüfungsmethode. Nach letzterer Methode werden 3 g wasserfreien, nötigenfalls filtrierten Wachses in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyerschen Kolben mit 50 ccm säurefreien[1]) Alkohols von 95 Proz. übergossen und im Wasserbade bis zum Kochen erhitzt. Nach Zusatz von etwa 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1:100) wird hierauf siedend heiß, unter tüchtigem Umschwenken und zeitweiligem erneuten Erhitzen, mit alkoholischer Kalilauge (etwa $^1/_2$-normal; der Titer derselben ist jedesmal vor dem Gebrauch gegen $^1/_2$-Normal-Salzsäure festzustellen) bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Die auf diese Weise zur Sättigung der freien Wachssäuren für 1 g des angewendeten Wachses gebrauchten mg KOH bezeichnet man als Säurezahl.

Nach Beendigung dieser Bestimmung setzt man zu obiger Mischung noch 30 ccm jener alkoholischen, titrierten Kalilauge zu, erhitzt zur Verseifung der in dem Wachse enthaltenen zusammengesetzten Äther am Rückflußkühler drei Stunden lang auf der Asbestpappe oder im Wasserbade, wobei jedoch der Kolben in das siedende Wasser einzutauchen ist, zum Kochen und titriert den Überschuß an KOH in der siedend heißen Mischung unter tüchtigem Umschwenken und zeitweiligem erneuten Erhitzen mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure zurück (bis zur eben verschwindenden Rotfärbung). Hierauf erhitze man das Gemisch von neuem 5 Minuten lang zum Kochen. Sollte hierdurch von neuem eine Rotfärbung eintreten, ist abermals von der $^1/_2$-Normal-Salzsäure tropfenweise bis zum Verschwinden derselben zuzusetzen. Die zur Verseifung von 1 g des angewendeten Wachses schließlich verbrauchten mg KOH bezeichnet man als Ätherzahl.

Das an Stelle der vorstehenden Hüblschen Methode zur Prüfung der Reinheit des Bienenwachses empfohlene Verfahren der kalten Verseifung

---

[1]) Derselbe entfärbe Phenolphtaleïnlösung, die mit einer Spur verdünnter Kalilauge rot gefärbt ist, nicht. Ein säurefreier Alkohol läßt sich leicht durch Destillation des käuflichen Alkohols mit etwas gepulvertem Kalihydrat oder durch Neutralisation desselben mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, herstellen.

von R. Henriques liefert, namentlich bei ceresinhaltigem Wachs, etwas zu niedrige Zahlen.

Säurezahl (18,5 bis 22) und Ätherzahl (73 bis 76,5) stehen bei reinem, gelbem Bienenwachse im Verhältnis von 1 : 3,6 bis 1 : 3,9, im Mittel 1 : 3,75, wogegen dasselbe bei Fetten und anderen zur Verfälschung des Wachses dienenden Materialien ein wesentlich anderes ist. Bei weißem Wachs, namentlich bei dem chemisch gebleichten, liegen die Säurezahlen etwas höher als bei dem gelben Wachse: 19 bis 24:

	Säurezahl	Ätherzahl	Verhältniszahl
Japanwachs	20	200	1 : 10
Carnaubawachs	4	75	1 : 19
Talg	4	176	1 : 44
Stearinsäure	195	0	195 : 0
Harz	110	1,6	1 : 0,015
Paraffin, Ceresin	0	0	0
Gelbes Wachs	18,5 bis 22	73 bis 76,5	1 : 3,75 (Mittel)
Weißes Wachs (chem. gebleicht)	22 „ 24	74,5 bis 76,5	
„ „ (Naturbleiche) .	19 „ 22	73 „ 75,5	1 : 3,75 (Mittel)

Erhält man bei der Untersuchung des gelben Bienenwachses Säurezahlen: 19 bis 21, Ätherzahlen: 73 bis 76, Verseifungszahlen (= der Summe von Säure- und Ätherzahl): 92 bis 97, sowie Verhältniszahlen: 1 : 3,6 bis 1 : 3,8, so ist das Bienenwachs, vorausgesetzt, daß auch die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, spez. Gew.) normale sind, unverfälscht.

Liegt die Verseifungszahl unter 92 und ist dabei die Verhältniszahl richtig, so ist ein indifferenter Stoff (Paraffin, Ceresin) dem geprüften Wachse beigemengt. Unter 8 Proz. ist jedoch hierdurch eine solche Beimengung nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Ist die Verhältniszahl größer als 1 : 3,8, so ist ein Zusatz von Japan-, Carnaubawachs oder Talg wahrscheinlich. Ist dabei die Säurezahl sehr niedrig, so dürfte Japanwachs ausgeschlossen und mehr Wahrscheinlichkeit für Carnaubawachs oder Talg vorhanden sein.

Ist die Verhältniszahl kleiner als 1 : 3,6, so ist ein Zusatz von Stearinsäure oder Harz zu vermuten.

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* sollen 5 g Wachs 3,3 bis 4,3 ccm $^1/_2$-Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,02805 g KOH) zur Neutralisation und 13 bis 13,5 ccm $^1/_2$-Normal-Kalilauge zur Verseifung erfordern; es würde dies einer Säurezahl von 18,45 bis 24,08 und einer Ätherzahl von 72,8 bis 75,6 entsprechen, oder 1 g Wachs soll zur Neutralisation 18,45 bis 24,08 mg KOH und zur Verseifung 72,8 bis 75,6 mg KOH gebrauchen.

Zur Unterscheidung des Bienenwachses vom Kunstwachs, einer Mischung von Stearinsäure, Preßtalg und Ceresin, welche häufig normale Hübl'sche Zahlen liefert, verfährt man nach G. Buchner in folgender Weise: 5 g der Wachsprobe werden in einem Rundkolben mit 100 ccm Alkohol von 80 Vol.-Proz. (850 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz., 190 ccm Wasser) übergossen und wird das Gemisch, nach Feststellung des Gesamtgewichtes, bis zum schwachen Sieden erhitzt und hierin, unter öfterem Umschütteln, 5 Minuten lang erhalten. Hierauf stellt man den Kolben, unter beständigem Umschütteln, in kaltes Wasser, läßt ihn darin stehen, bis der Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, und stellt durch Zusatz von Alkohol von 80 Vol.-Proz. das ursprüngliche Gewicht wieder her. Nach 12stündigem Stehen, unter zeitweiligem Umschütteln, filtriert man alsdann durch ein Faltenfilter und titriert

schließlich 50 ccm des Filtrats mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, Phenolphtaleïn als Indikator. Gelbes Bienenwachs liefert hierbei eine Säurezahl (s. S. 671) von 3,6 bis 3,9; weißes Bienenwachs von 3,7 bis 4,1; Carnaubawachs von 0,76 bis 0,87; Japantalg von 14,9 bis 15,3; Preßtalg von 1,1; Colophonium von 150,3; Stearinsäure von 65,8; Kunstwachs 17,8 bis 22,0.

Der zu der Buchnerschen Probe verwendete Alkohol von 80 Vol.-Proz. ist zuvor auf seine Neutralität (s. S. 671) zu prüfen.

Die Hüblsche Jodzahl beträgt für gelbes Wachs 8,6 bis 10,6, für weißes Wachs 4,0 bis 4,4. Zur Ermittelung derselben löse man 0,6 bis 0,8 g Wachs bei 20° in 50 ccm Chloroform, füge dieser Lösung 50 ccm gemischte Hüblsche Jodlösung (s. fette Öle) zu und lasse das Gemisch drei Stunden lang stehen.

K. Dieterich fand für Wachs von frischem Bau, ohne Brut: Schmelzp. 65 bis 66°, spez. Gew. 0,966, Säurezahl 19,3, Ätherzahl 71,4; für Wachs von einjährigem Bau, mit einmaliger Brut: Schmelzp. 64 bis 64,5°, spez. Gew. 0,9642, Säurezahl 17,6, Ätherzahl 72,0; für Wachs von zwei Jahre altem Bau: Schmelzp. 63,5°, spez. Gew. 0,9634, Säurezahl 19,5, Ätherzahl 70,9; für Wachs von fünf Jahre altem Bau: Schmelzp. 63 bis 63,5°, spez. Gew. 0,9599; Säurezahl 18,9, Ätherzahl 71,9.

Das Vorwachs, Stopfwachs, Propolis oder Bienenharz, welches von den Bienen zum Befestigen und Verschließen der Waben dient, enthält 16 bis 27,9 Proz. wirkliches Bienenwachs, 52,3 bis 64,6 Proz. Harz, 6 bis 6,9 Proz. flüchtige Stoffe und 12,9 Proz. in Alkohol unlösliche Stoffe (K. Dieterich, P. Bohrisch).

Anwendung. Das gelbe und das weiße Wachs dienen zur Herstellung von Kerzen — Wachskerzen —, sowie als Zusatz zu Salben, Ceraten, Pflastern usw.

Hummelnwachs enthält Psyllastearylalkohol: $C^{33}H^{67}.OH$ (siehe S. 290), Sundwik.

Psyllawachs, von *Psylla Alni*, einer auf *Alnus incana* lebenden Blutlaus erzeugt, enthält Psyllasäureester (s. S. 290), Sundwik.

Pflanzenwachse.

Wachsartige Stoffe, die man mit dem Kollektivnamen der Pflanzenwachse zu bezeichnen pflegt, finden sich in dem Pflanzenreiche in großer Verbreitung und zum Teil in nicht unbeträchtlicher Menge. Derartige Stoffe kommen zum Teil im Innern verschiedener Pflanzenteile vor und können daraus durch Extraktion mit Äther gewonnen werden, zum Teil finden sie sich auf der Oberfläche derselben, wie z. B. auf Blättern, Stengeln und besonders häufig auf Früchten. Die Zusammensetzung dieser Wachsarten ist jedoch meist unbekannt. Im nachstehenden sollen daher nur einige dieser Stoffe, welche als Ersatz des Bienenwachses technische Verwendung finden, kurz erwähnt werden.

Chinesisches Wachs, *Pe-la, Pehla, Cera chinensis.* Diese Wachsart wird durch die Tätigkeit eines Insektes — *Coccus ceriferus* oder *Coccus Pe-la* — an den jungen Trieben des im Süden Chinas einheimischen *Fraxinus chinensis* gebildet. Dasselbe bildet eine weiße oder gelbliche, kristallinische, dem Walrat ähnliche Masse, welche im wesentlichen aus Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{26}H^{53}$, besteht (Brodie). Nach Herbig enthält das chinesische Wachs noch 8 Proz. eines in Äther leicht löslichen, bei 60° schmelzenden Esters. Das chinesische Wachs schmilzt bei 82° und hat ein

spez. Gew. von 0,970 bei 15°. In Alkohol und Äther ist es nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Das **Carnaubawachs** wird von den jungen Blättern einer brasilianischen, in den Provinzen Ceará, Rio grande do Norte, Piauhy usw. wild wachsenden Palmenart, *Corypha cerifera* oder *Copernicia cerifera*, auf der Oberfläche ausgeschieden und nach dem Sammeln durch Umschmelzen gereinigt. Dasselbe bildet eine schmutzig-grünliche, brüchige, zerreibliche Masse, welche namentlich im geschmolzenen Zustande einen angenehmen, heuartigen Geruch besitzt. Es schmilzt bei 83 bis 84° und hat ein spez. Gew. von 0,99907, bei 15°. Den Hauptbestandteil des Carnaubawachses bildet der Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{25}H^{51}—CO.OC^{30}H^{61}$. Außer letzterer Verbindung enthält es Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$, geringe Mengen (1 Proz.) eines paraffinartigen, bei 59 bis 59,5° schmelzenden Kohlenwasserstoffs, einen Alkohol $C^{27}H^{55}.OH$ vom Schmelzp. 76°, ein Glycol $C^{25}H^{50}(OH)^2$ vom Schmelzp. 103,5 bis 103,8°, eine Säure von der Formel der Lignocerinsäure: $C^{23}H^{47}—CO.OH$ vom Schmelzp. 79°, eine Oxysäure: $C^{20}H^{40}(OH)CO.OH$, vom Schmelzp. 103,5°, die letzteren Verbindungen vermutlich in Form von zusammengesetzten Äthern, sowie endlich vielleicht auch freie Cerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^2$, und freie Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$ (Pieverling, Stürcke).

Sehr ähnlich dem Carnaubawachs ist das Palmenwachs, welches aus der Rinde von *Ceroxylon andicola*, einer auf den Kordilleren vorkommenden Palme, durch Abschaben und Auskochen gewonnen wird. Dasselbe schmilzt bei 83 bis 85°, bisweilen auch erst bei 102°. Das spez. Gew. beträgt bei 15° 0,992 bis 0,995 (Bonastre).

Auch das Ocatillawachs, welches durch Extrahieren der Rinde von *Fouquiera splendens*, einer kalifornischen Tamariscinee, mit Petroleumäther gewonnen wird, zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem Carnaubawachse, ist jedoch leichter in heißem Alkohol und in Äther löslich. Es schmilzt bei 84 bis 85° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,984 (Abbot).

In naher Beziehung zu obigen Pflanzenwachsen, vielleicht auch zum Bienenwachse, scheint das durch die Tätigkeit einer besonderen Bienenart erzeugte Andaquies-Wachs, *Cire des Andaquies*, zu stehen, welches von Neu-Granada aus in den Handel gebracht wird. Letzteres schmilzt bei 77°; das spez. Gew. beträgt 0,917 (Lewy).

Das Ocubawachs wird in Para, der nördlichsten Provinz Brasiliens, durch Auskochen der geschälten und zerstoßenen Fruchtkerne von *Myristica ocuba* gewonnen und als gelbliche oder grünliche, zwischen 36,5 und 50° schmelzende Masse in den Handel gebracht. Spez. Gew. 0,920 bei 15°. In seiner Zusammensetzung scheint sich das Ocubawachs mehr an die Seite der Fette (des Virolatalgs, s. dort), als an die Seite der Wachsarten zu stellen (Lewy).

Feigenwachs wird auf Java aus dem Milchsafte von *Ficus gummifera* gewonnen. Spröde, braune Masse, zwischen 60 und 70° schmelzend. Der in Äther schwer lösliche Teil desselben (5 Proz.) soll Cerylalkohol: $C^{26}H^{53}.OH$, der in Äther leicht lösliche Anteil eine bei 73° schmelzende Verbindung $C^{15}H^{30}O$ enthalten (Kessel).

Godangwachs von *Ficus cerifera* ist eine braungelbe, zerreibliche Masse, die bei 60° zu einer kautschukartigen Masse schmilzt: $C^{13}H^{25}O.OC^{17}H^{27}$. Durch Verseifung wird es zerlegt in Ficocerylsäure: $C^{13}H^{26}O^2$, Schmelzp. 57°, und Ficocerylalkohol: $C^{17}H^{28}O$, Schmelzp. 198° (Greshoff).

Bananen- oder Pisangwachs, *Cera Musae*, bildet harte, gelbliche oder grünliche, bei 80° schmelzende Massen: $C^{24}H^{47}O.OC^{13}H^{27}$. Durch Ver-

seifung entsteht Pisangcerylsäure: $C^{24}H^{48}O^2$, und Pisangcerylalkohol: $C^{13}H^{28}O$ (s. S. 289), Greshoff.

Opiumwachs, aus den Samenkapseln von *Papaver somniferum* durch Ausziehen mit Chloroform darstellbar, besteht aus Cerotinsäure-Ceryläther und Palmitinsäure-Ceryläther (Hesse).

Tabakswachs, aus Kentucky-Tabak durch Äther in einer Menge von 0,14 Proz. extrahierbar, soll einen bei 63° schmelzenden, atlasglänzenden Stoff $C^{70}H^{140}O^2$ und eine kleine Menge einer bei 64,5° schmelzenden Verbindung $C^{60}H^{120}O^2$ enthalten (Kissling).

Der Blattfirnis von *Alnus glutinosa* enthält zwei kristallisierbare Alkohole. Glutinol: $C^{28}H^{56}O^2$, Schmelzp. 70,5°, und Glutanol: $C^{28}H^{52}O^4$, Schmelzp. 76°, sowie zwei amorphe, ungesättigte Harzsäuren, welche Cholesterinreaktionen geben: Glutinolsäure: $C^{28}H^{48}O^5$, und Glutinsäure: $C^{28}H^{44}O^7$ (H. u. A. Euler).

Torfwachs, aus Torf mit Alkohol extrahiert, bildet eine dunkelgelbe, bei 80 bis 96° schmelzende Masse. Dieselbe enthält, neben anderen Stoffen, die Ather einer in Äthyläther unlöslichen Säure vom Schmelzp. 260°: $C^{21}H^{34}O^7$, und einer in Äthyläther löslichen Säure vom Schmelzp. 184°: $C^{16}H^{24}O^5$, mit einem bei 124 bis 130° schmelzenden Alkohol: $C^{20}H^{40}O^4$ (Zoloziecki, Hausmann).

Diatomeenwachs, aus Seeschlick mit Benzol extrahiert, bildet eine schwarzbraune, dem Ozokerit ähnliche, bei 50 bis 70° schmelzende Masse. Dieselbe ist schwefelhaltig. Bei der Verseifung entstehen Fettsäuren: $C^nH^{2n}O^2$, von 20 bis 32 Atomen Kohlenstoff und die denselben entsprechenden einatomigen Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$ (Kraemer, Spilker).

Über das japanische Wachs und das Myrtenwachs siehe unter „Fette".

β. Äther einbasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole.

Die zusammengesetzten Äther einbasischer Säuren mit zweiwertigen Alkoholradikalen zeigen bezüglich ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Äthern mit einwertigen Alkoholradikalen.

Erwärmt man einen zweiatomigen Alkohol mit einer einbasischen, nicht im Überschuß befindlichen Säure, so wird in ersterem jedoch zunächst nur ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt und auf diese Weise ein sogenannter basischer Ester gebildet (a). Der gleichzeitige Ersatz beider Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradikal — Bildung neutraler Ester — findet erst statt bei Gegenwart eines Säureüberschusses und bei höherer Temperatur (b), z. B.:

a) $$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CH^3{-}CO.OH = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\end{cases} + H^2O$$

b) $$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2\,CH^3{-}CO.OH = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases} + 2\,H^2O.$$

Die Bildung dieser neutralen Ester vollzieht sich auch, wenn Alkylendihaloide auf die Silbersalze der einbasischen Säuren, am besten bei gleichzeitiger Gegenwart der Säure selbst im freien Zustande, einwirken, z. B.:

$$C^2H^4Br^2 + 2\,CH^3{-}CO.OAg = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases} + 2\,AgBr.$$

Das Glycolmonoacetat: $C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\OH\end{cases}$, ist eine mit Wasser mischbare, bei 182° siedende Flüssigkeit; das Glycoldiacetat: $C^2H^4(O.C^2H^3O)^2$, siedet bei 186° und löst sich in 7 Tln. Wasser.

γ. Äther einbasischer Säuren und dreiatomiger Alkohole.
(Glyceride.)

Erhitzt man ein Gemisch aus Glycerin und einer einbasischen Säure $C^nH^{2n+1}—CO.OH$, so wird unter Abspaltung von Wasser ein Glycerinäther der betreffenden Säure gebildet, indem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der im Glycerin vorhandenen drei Hydroxylgruppen durch das betreffende Säureradikal ersetzt werden. Dieser Ersatz ist ein um so vollständigerer, je größer die vorhandene Säuremenge und je höher die bei der Einwirkung derselben obwaltende Temperatur ist. Die auf diese Weise erzeugten zusammengesetzten Äther des Glycerins bezeichnet man als Glyceride. Nach der Art der in diesen Glyceriden enthaltenen Säureradikale bezeichnet man erstere auch als Acetine, Butyrine, Palmitine, Stearine usw., indem man von dem Namen der betreffenden Säure die Endung „säure“ wegläßt. Je nachdem in dem Glycerin ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch derartige Säureradikale ersetzt sind, unterscheidet man zwischen Mono-, Di- und Tri-Acetin, -Butyrin, -Palmitin, -Stearin usw. z. B.:

$C^3H^5\{^{OH}_{OH}_{OH}$	$C^3H^5\{^{O.C^{18}H^{35}O}_{OH}_{OH}$	$C^3H^5\{^{O.C^{18}H^{35}O}_{O.C^{18}H^{35}O}_{OH}$	$C^3H^5\{^{O.C^{18}H^{35}O}_{O.C^{18}H^{35}O}_{O.C^{18}H^{35}O}$
Glycerin	Monostearin	Distearin	Tristearin.

Von diesen Glyceriden scheinen nur solche in der Natur vorzukommen, in denen sämtliche drei Hydroxylwasserstoffatome durch einwertige, und zwar für gewöhnlich durch die gleichen Säureradikale ersetzt sind, wogegen solche, in denen nur zwei, bezüglich nur ein Wasserstoffatom durch einwertige Säureradikale substituiert sind, bisher nicht mit Sicherheit in der Natur nachgewiesen und daher nur künstlich dargestellt werden konnten. Ein Glycerid mit verschiedenen Säureradikalen, das Oleodistearin (s. unten), ist zuerst in dem Mkanifett und in der Kokumbutter aufgefunden worden, jedoch kommen auch in anderen Fetten „gemischte Glyceride“ in größerer oder kleinerer Menge vor. Vorzugsweise weit verbreitet sind in der Natur die Glyceride der Stearinsäure (Tristearin) und der Palmitinsäure (Tripalmitin), welche gemengt mit dem Glyceride der Ölsäure (Triolein) und mit gemischten Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure die Hauptmasse der pflanzlichen und tierischen Fette ausmachen.

Von den Glyceriden der Ameisensäure ist nur ein Monoformin: $C^3H^5\{^{(OH)^2}_{O.CHO}$, als eine ölige, nur im luftverdünnten Raume destillierbare Flüssigkeit bekannt. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure auf 190°. Wasser zersetzt es in Glycerin und Ameisensäure (siehe S. 383), wogegen es bei 200° in Allylalkohol, Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt wird.

Über die Acetine s. S. 301.

Das Tributyrin: $C^3H^5(O.C^4H^7O)^3$, bildet eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft, unter Abscheidung von Butter-

säure, leicht eine teilweise Zersetzung erleidet. Das Ranzigwerden der Butter, in welcher das Tributyrin sich findet, ist zum Teil auf letzteres Verhalten zurückzuführen.

Triisovalerin: $C^3H^5(O.C^5H^9O)^3$, scheint sich im Delphinöl und in anderen Fischtransorten zu finden.

Das Trilaurin: $C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$, (Laurostearin, Laurin), kommt besonders vor in den Früchten der Lorbeeren und dem daraus dargestellten fetten Öle (*Oleum lauri*), ferner in geringerer Menge in der Kokosbutter, im Fette der Pichurimbohnen, in der Kuhbutter und in anderen Fetten (siehe S. 476). Es wird gewonnen durch Auskochen der Lorbeeren mit siedendem Alkohol. Dasselbe bildet weiße, nadelförmige, lockere Kristalle, welche bei 44,5° schmelzen.

Das Trimyristin: $C^3H^5(O.C^{14}H^{27}O)^3$, (Myristin), findet sich neben anderen Glyceriden besonders in der Muskatbutter (s. S. 477) und kann aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Teile derselben durch Umkristallisieren aus heißem Äther gewonnen werden. Das Myristin ist eine weiße, seidenglänzende, bei 55° schmelzende Kristallmasse.

Das Tripalmitin: $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$, (Palmitin), kommt in größerer oder geringerer Menge in den meisten Fetten vor. Besonders reichlich findet es sich im Palmöl, aus dem es durch Abpressen, Waschen des Preßrückstandes mit Alkohol und Umkristallisieren des Ungelösten aus heißem Ather gewonnen wird. Der Japantalg besteht fast aus reinem Tripalmitin. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von 1 Tl. Glycerin mit 10 bis 12 Tln. Palmitinsäure auf 270°. Dasselbe ist eine weiße, kristallinische, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 61 bis 62° schmilzt.

Das Tristearin: $C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$, macht einen Bestandteil der meisten festen Fette aus. Es wird dargestellt aus dem Talg durch mehrmaliges Ausziehen des letzteren mit kaltem Ather und Umkristallisieren des Ungelösten aus heißem Ather. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Stearinsäure auf 275°. Dasselbe bildet eine weiße, in kaltem Äther wenig lösliche, kristallinische Masse, welche bei 72,1° schmilzt. Aus dem Schmelzfluß scheidet sich das Tristearin in einer labilen, bei 55° schmelzenden Form ab, die beim Umkristallisieren in die stabile, bei 72,1° schmelzende übergeht (Bömer).

Das Palmitodistearin: $C^3H^5\begin{cases}O.C^{16}H^{31}O\\(O.C^{18}H^{35}O)^2\end{cases}$, findet sich im Rinder- und Hammeltalg, im Schweinefett, sowie vermutlich auch in den festen Anteilen anderer Fette. Dasselbe kristallisiert aus Äther in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, welche bei 63,2° schmelzen. Aus dem Schmelzfluß scheidet es sich in einer labilen, bei 52° schmelzenden Form ab (Kreis, Hafner).

Das Oleodistearin: $C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{33}O\\(O.C^{18}H^{35}O)^2\end{cases}$, findet sich in der Kokumbutter von *Garcinia indica*, ferner bildet es den wesentlichen Bestandteil des Mkanifettes der Samen des ostafrikanischen Talgbaumes, *Stearodendron Stuhlmannii*. Auch im Kakaofett, im chinesischen Talg und im Borneotalg kommt Oleodistearin vor (Klimont). Dasselbe bildet kleine, weiße, eng verwachsene, bei 45 bis 46° schmelzende Kristalle, die leicht in Äther, schwer in Alkohol löslich sind (Heise, Henriques, Künne).

Oleodipalmitin: $C^3H^5\begin{cases}O.C^{18}H^{33}O\\(O.C^{16}H^{31}O)^2\end{cases}$, kommt im Kakaofett, im chinesischen Talg, im Borneotalg und vermutlich auch noch in anderen Fetten vor. Aus Aceton und Chloroform kristallisiert, schmilzt es bei 37 bis 38° (Klimont).

Fette.

Mit dem Namen „Fette“ bezeichnet man Gemenge von chemisch und physikalisch einander sehr ähnlichen Stoffen, welche ihrer chemischen Natur nach aufzufassen sind als neutrale zusammengesetzte Äther des Glycerins mit den Säuren der Fettsäurereihe und der Ölsäurereihe — neutrale Fettsäure- und Ölsäureglyceride —.

Von den Fettsäureglyceriden sind es besonders die der Palmitinsäure (Tripalmitin) und Stearinsäure (Tristearin), von den Ölsäureglyceriden das der Ölsäure selbst (Triolein), welche gemengt miteinander die Hauptmasse der Fette ausmachen. Je nach den Mengenverhältnissen, in denen diese drei Hauptbestandteile der Fette miteinander gemischt sind, ist die Konsistenz derselben eine verschiedene. Wie bereits oben erwähnt, schmilzt

Tristearin	Tripalmitin	Triolein
$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$
bei 72,1°,	bei 61 bis 62°,	erstarrt bei —6°,

es werden somit die Fette um so festere Konsistenz besitzen, je mehr sie an Tristearin und Tripalmitin enthalten und je weniger in ihnen Triolein vorhanden ist, wogegen umgekehrt die flüssigen Fette vorzugsweise aus Triolein bestehen. Außer diesen drei Hauptbestandteilen der Fette finden sich in denselben noch in geringerer Menge die Glyceride der Buttersäure, der Valeriansäure, der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure, und der Arachinsäure. Einige der fetten Öle enthalten auch noch Glyceride wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Leinölsäure, der Ricinusölsäure usw. Die einzelnen Glyceride, welche, miteinander gemischt, in den Fetten vorkommen, enthalten in den bekannteren Fetten meist die gleichen Säureradikale (s. S. 676).

Werden die Fette mit ätzenden Alkalien, mit Bleioxyd oder mit gespannten Wasserdämpfen erhitzt — verseift —, so liefern sie neben Fettsäuren oder deren Salzen als charakteristisches Spaltungsprodukt Glycerin. Ein weiteres Charakteristikum der Fette ist der stechende, Augen und Respirationsorgane angreifende Acroleïndampf, welchen dieselben infolge einer Zersetzung des Glycerins entwickeln, wenn sie stark erhitzt werden. Die äußerlich fettähnlichen Stoffe, wie z. B. der Walrat und die Wachsarten, welche als zusammengesetzte Äther einatomiger Alkohole anzusehen sind, liefern bei der Verseifung kein Glycerin, ebensowenig entwickeln sie einen Geruch nach Acrolein, wenn sie erhitzt werden.

Vorkommen. Die Fette finden sich sowohl im Pflanzen-, wie auch im Tierreiche in großer Verbreitung vor. Es gibt wohl kaum eine Pflanze, welche nicht wenigstens Spuren von Fett enthielte. Namentlich sind es die Samen und Früchte gewisser Pflanzenfamilien, wie z. B. die der Cruciferen, der Papaveraceen, der Lineen, der Oleaceen, der Amygdaleen, der Palmen usw., welche reichliche Fettmengen ent-

halten. Auch gewisse Wurzeln, wie z. B. die von *Aspidium filix mas* und von *Cyperus esculentus*, zeichnen sich durch Reichtum an Fett aus. Nicht minder reichlich, als im Pflanzenreiche, ist das Vorkommen der Fette in dem Organismus der Tiere, indem sich in allen Geweben und in allen Flüssigkeiten desselben, mit Ausnahme des normalen Harnes, Fett in bald größerer, bald kleinerer Menge findet. Im pflanzlichen Organismus treten die Fette in Gestalt von Tröpfchen oder Kügelchen auf, und zwar teils zerstreut durch die ganze Pflanze, teils angehäuft in gewissen Organen. Im Tierreiche finden sich die Fette, meist eingeschlossen in besonderen Zellen, vorzugsweise im Bindegewebe, im Netz der Bauchhöhle, um die Nieren, unter der Haut usw.

Gewinnung. Die Gewinnung der Fette aus fettreichen Pflanzenteilen geschieht auf mechanischem Wege, indem man dieselben, nach vorhergegangener Zerkleinerung, unter mehr oder minder starkem Druck auspreßt, und zwar häufig unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz von Wasser. Auch unter letzteren Bedingungen ist die Ausbeute an Fett keine quantitative, vielmehr bleiben stets einige Prozent in dem Rohmaterial. Aus fettarmen Stoffen extrahiert man das Fett mittels Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther und destilliert von dem geklärten Extrakt alsdann das betreffende Lösungsmittel ab. Um die flüssigen Pflanzenfette von beigemengten Eiweißstoffen usw. zu befreien, behandelt man dieselben, nach dem mechanischen Klären, zuweilen mit 1 bis 2 Proz. konzentrierter Schwefelsäure, welche jene Beimengungen verkohlt, das Fett aber nur wenig angreift. Das derartig behandelte Fett wird alsdann wiederholt mit warmem Wasser geschüttelt und durch Absetzenlassen, bezüglich Filtrieren geklärt.

Die Gewinnung der festen tierischen Fette geschieht gewöhnlich durch einfaches Ausschmelzen der zerkleinerten Gewebe (s. Talg), die der flüssigen durch Auspressen, mit und ohne Anwendung von Wärme.

Behufs quantitativer Bestimmung der Fette extrahiert man eine abgewogene Menge des getrockneten und genügend zerkleinerten Rohmaterials mit rektifiziertem Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther im Soxhletschen Extraktionsapparate (s. Milch) und wägt den nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibenden, bei 100° getrockneten Rückstand: Rohfett, Spuren von Farbstoffen und Cholesterinen enthaltend.

Eigenschaften. Je nach dem Mischungsverhältnis und der Natur der die Fette zusammensetzenden Glyceride sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest — die Talgarten —, oder halbfest, d. h. von Salbenkonsistenz — die Butter- oder Schmalzarten —, oder flüssig — die fetten Öle —. Das Mischungsverhältnis der die Fette zusammensetzenden Glyceride ist kein konstantes, dasselbe wird beeinflußt durch die Lebensbedingungen der Tiere und Pflanzen, sowie durch die Art der Gewinnung. Durch starkes Abkühlen nehmen auch die flüssigen und halbfesten Fette feste, kristallinische Beschaffenheit an. Erwärmt man umgekehrt die festen und halbfesten Fette, so schmelzen sie bei einer meist weit unter 100°

liegenden Temperatur und verwandeln sich dadurch in ölige Flüssigkeiten. Im flüssigen Zustande durchdringen sie leicht Papier und Zeuge und machen dieselben durchscheinend — verursachen Fettflecke —.

Im ganz reinen und frischen Zustande sind die Fette farb-, geruch- und geschmacklos, sowie von neutraler Reaktion. Bewahrt man dieselben jedoch längere Zeit auf, namentlich bei Zutritt der Luft und des Lichtes, so erleiden sie allmählich eine eigentümliche Veränderung, welche man als das Ranzigwerden der Fette bezeichnet. Die geringen Mengen von Verunreinigungen, welche die Fette an Eiweißstoffen, Schleim- und Geweberesten enthalten, herrührend von den Substanzen, aus denen sie gewonnen werden, befördern, unter Mitwirkung von Bakterien (Lipobakterien), besonders im Lichte, eine Aufnahme von Sauerstoff. Hierdurch wird eine teilweise Spaltung der Fette in Glycerin und freie Fettsäuren veranlaßt, sowie gleichzeitig eine Oxydation der Spaltungsprodukte zu flüchtigen, unangenehm riechenden, sauer reagierenden Stoffen bewirkt. Der unangenehme Geruch scheint hierbei durch Verbindungen von aldehydartigem Charakter (Önanthaldehyd, Pelargonaldehyd, Capronaldehyd, Butylaldehyd usw.) bedingt zu sein. Infolge dieser Veränderung nehmen die Fette allmählich eine gelbliche Farbe an und erhalten einen unangenehmen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaktion. Bei vollkommenem Abschluß der Luft findet eine solche Veränderung der Fette nicht statt. Das Ranzigwerden macht sich äußerlich durch den Geruch und den Geschmack besonders rasch bei solchen Fetten bemerkbar, welche beträchtlichere Mengen von Glyceriden der kohlenstoffärmeren Fettsäuren enthalten, wie z. B. bei der Butter und dem Kokosnußöl. Die Spaltung der Glyceride erstreckt sich bei dem Ranzigwerden der Fette jedoch nicht nur auf diese leicht zersetzbaren Glyceride kohlenstoffärmerer Fettsäuren, sondern auch auf die kohlenstoffreicheren. Die aus letzteren abgespaltenen Aldehyde und Säuren (Stearin-, Palmitin-, Ölsäure) machen sich nur weniger durch den Geruch und den Geschmack bemerkbar, als durch die saure Reaktion der Lösung solcher Fette in Äther-Alkohol. Durch Waschen mit verdünnter Sodalösung läßt sich die ranzige Beschaffenheit der Fette häufig wieder beseitigen.

Einige der fetten Öle nehmen, wenn sie direkt der Luft ausgesetzt werden, nur sehr langsam Sauerstoff auf, verdicken sich infolgedessen nur nach sehr langer Berührung damit und gehen schließlich in schmierige Massen über — nicht trocknende fette Öle —, andere dagegen verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff rasch in feste, firnisartige Massen — trocknende fette Öle —. Im fein verteilten Zustande absorbieren die meisten fetten Öle den Sauerstoff sogar unter so großer Wärmeentwickelung, daß nicht selten Selbstentzündung eintritt — freiwillige Entzündung gefetteter Seide, Baumwolle, Spinnfasern usw. —.

Durch das Ferment der Pankreasdrüse, sowie auch durch Fermente, die in ölreichen Samen (Raps-, Mohn- und besonders Abrus- und Ricinus-

samen, s. S. 298) vorkommen, werden die Fette in Glycerin und freie Fettsäuren gespalten.

Die flüssigen Anteile der pflanzlichen Fette enthalten, soweit dieselben bis jetzt untersucht sind, neben Ölsäureglycerid das Glycerid der Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$ (s. dort), dagegen ist letztere Säure bisher in tierischen Fetten sicher noch nicht gefunden worden.

Die flüssigen und festen Fette tierischen Ursprungs enthalten stets eine geringe Menge von Cholesterin, die vegetabilischen Ursprungs von Phytosterin (s. dort). Auch Kuhbutter und Olivenöl machen hiervon keine Ausnahme (A. Bömer). Auch kleine Mengen von Lecithinen sind den pflanzlichen und tierischen Fetten beigemischt. Da letztere etwas Eisen in organischer Bindung enthalten, so findet sich auch dieses in Spuren in den Fetten. Das gleiche ist auch bei den Wachsarten der Fall (Glikin).

Alle Fette sind spezifisch leichter als das Wasser (im Mittel 0,92 bis 0,95) und schwimmen infolgedessen darauf, ohne sich darin zu lösen. Auch in kaltem Alkohol lösen sich die Fette, mit Ausnahme des Ricinusöles, nur wenig auf, leicht löslich sind sie dagegen in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleumäther. Schüttelt man die flüssigen Fette mit einer wässerigen Lösung von Gummi, Eiweiß oder anderen Stoffen, die derselben eine schleimige Beschaffenheit erteilen, so findet eine so feine Verteilung der Fetttröpfchen statt, daß die Flüssigkeit dadurch das Ansehen einer gleichmäßigen Milch erhält — Emulsionen —.

Die Fette sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so gelangen sie gegen 300° unter Zersetzung zum Sieden und liefern neben anderen Produkten Acroleïn (s. oben). An und für sich brennen die Fette nur schwierig, am Docht aber mit hell leuchtender Flamme.

Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Fette.

Bei der Untersuchung der Fette pflegen folgende Bestimmungen zur Ausführung zu gelangen:

1. Bestimmung des Wassergehaltes (s. Butter). 2. Ermittelung des Gehaltes an Nichtfett (s. Butter). 3. Bestimmung des spez. Gew. Letztere gelangt bei flüssigen Fetten mittels der Mohrschen oder Westphalschen Wage oder mittels eines Aräometers oder Pyknometers zur Ausführung. Bei festen Fetten verfahre man ähnlich wie bei der Bestimmung des spez. Gew. des Wachses (s. S. 669) oder ermittele das spez. Gew. derselben bei 100°. Zu letzterem Zwecke dient das Sprengelsche Rohr (Fig. 46) oder die durch Fig. 47 illustrierte Vorrichtung.

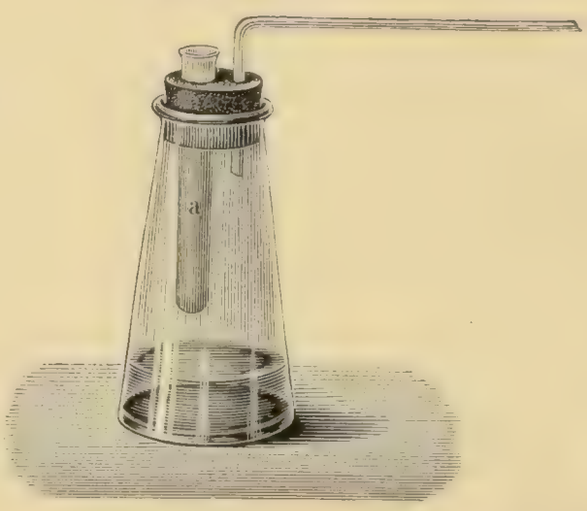
Das seinem Gewichte und seinem Inhalte an Wasser nach genau bekannte, vollständig trockene Rohr (Fig. 46) wird mit dem geschmolzenen Fette annähernd gefüllt, indem man es bei *a* in dasselbe eintaucht und bei *b* mit Hilfe eines Kautschukschlauches saugt. Hierauf wird das Röhrchen in einen teilweise mit Wasser gefüllten Erlenmeyerschen Kolben eingehängt, letzterer mit einem Uhrglase bedeckt und das Wasser alsdann zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald sich das Fett in dem durch den Wasserdampf erhitzten Röhrchen nicht mehr ausdehnt und daher das Abtropfen bei *a* auf-

hört, tupft man den Überschuß des Fettes bei *a* so lange mit Fließpapier fort, bis das Fett in *b* genau bis zur Marke *m* steht. Hierauf läßt man erkalten, reinigt das Rohr sorgfältig von außen und wägt es. Bei der einmaligen gewichtlichen Ermittelung des Rohrinhaltes an Wasser ist unter den gleichen Bedingungen, wie im vorstehenden angegeben ist, zu verfahren. Weniger zweckmäßig ist es, hierbei Wasser von 15° als Einheit zugrunde zu legen. Jedenfalls ist bei der Angabe des spez. Gew. stets zu bemerken, ob hierbei Wasser von 100°, 4° oder 15° als Einheit gewählt ist. Betrug z. B. der Gewichtsinhalt des Röhrchens an Wasser bei 100° 2,310 g, bei 15° 2,401 g, an Rindertalg bei 100° 2,065 g, so ergibt sich das spez. Gew. des Rindertalgs bei 100° als $\frac{2{,}065}{2{,}310} = 0{,}894$ (Wasser von 100° = 1), bzw. als $\frac{2{,}065}{2{,}401} = 0{,}860$ (Wasser von 15° = 1).

Verwendet man zur Bestimmung des spez. Gew. die durch Fig. 47 illustrierte Vorrichtung, so füllt man das 2,5 cm weite und 15 cm lange

Fig. 46.

Fig. 47.



Reagenzglas *a* etwa zur Hälfte mit dem geschmolzenen Fette, erhitzt dann das in dem Erlenmeyerschen Kolben befindliche Wasser zum lebhaften Sieden und ermittelt hierauf das spez. Gewicht des Fettes mit einer Mohrschen oder Westphalschen Wage, deren Senkkörper auf Wasser von 100° = 1 eingestellt ist. Das spez. Gew. ist hier erst dann abzulesen, wenn das in dem Senkkörper eingefügte Thermometer konstante Temperatur, etwa 100° (in praxi, je nach dem Barometerstande, meist nur 98 bis 99°) zeigt.

4. Ermittelung des Gehaltes an wasserunlöslichen Fettsäuren: Hehnersche Zahl (s. Butter). 5. Ermittelung der Reichert-Meisslschen Zahl, als Maß für den Gehalt an flüchtigen Säuren (s. Butter). 6. Bestimmung der Hüblschen Jodzahl, als Maß für den Gehalt an ungesättigten Säuren: Ölsäure, Leinölsäure usw. (s. fette Öle).

7. Ermittelung der Säurezahl, d. h. der Anzahl von mg KOH, welche die in 1 g wasserfreien Fettes enthaltenen freien Fettsäuren zu neutralisieren vermögen. Zu diesem Zwecke löse man 5 bis 10 g des zu prüfenden Fettes in einem Erlenmeyerschen Kolben mit der dreifachen Menge einer Mischung aus gleichen Volumteilen säurefreien Alkohols von 95 Proz. (s. S. 671) und Äthers, füge 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titriere unter Umschütteln mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung, oder man verfahre, wie unter Olivenöl angegeben ist, und drücke die Säure-

zahl, welche zugleich einen gewissen Anhalt für die Ranzidität des zu untersuchenden Fettes liefert (s. Butter), in Burstynschen Graden aus.

8. Bestimmung der Verseifungszahl: Köttstörferschen Zahl, d. h. der Anzahl von mg KOH, welche die in 1 g wasserfreien Fettes überhaupt enthaltenen Fettsäuren zu sättigen vermögen. Hierzu bedient man sich einer etwa $^1/_2$-normalen alkoholischen Kalilösung und einer $^1/_2$-normalen Salzsäure (s. Wachs, S. 671). Zur Ausführung der Bestimmung bringe man 1 bis 2 g wasserfreien, filtrierten Fettes in einen weithalsigen Erlenmeyerschen Kolben, füge 25 ccm der titrierten alkoholischen Kalilauge zu und erwärme am Rückflußkühler oder mit aufgesetztem 1 m langen Kühlrohr 15 bis 30 Minuten lang im Wasserbade zum schwachen Sieden. Das Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, daß der Kolbeninhalt eine gleichmäßige vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttröpfchen mehr sichtbar sind. Nach Zusatz von etwa 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) werde hierauf der Überschuß an KOH in der noch heißen Lösung mittels der $^1/_2$-Normal-Salzsäure zurücktitriert (bis zur eben verschwindenden Rotfärbung). Sodann stellt man den Titer der alkoholischen Kalilauge in gleicher Weise ein, indem man 25 ccm derselben in einem Kolben von gleicher Größe und aus gleichem Glase (am besten aus Jenaer Glas) im Wasserbade 15 bis 30 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt und dann nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure heiß titriert.

Die Ermittelung des Überschusses an KOH kann, ebenso wie die Einstellung der $^1/_2$-normalen alkoholischen Kalilauge, auch in der Weise zur Ausführung gelangen, daß man der heißen Flüssigkeit zunächst einen kleinen Überschuß von $^1/_2$-Normal-Salzsäure zufügt und letzteren dann mit der $^1/_2$-normalen alkoholischen Kalilauge siedend heiß zurücktitriert.

9. Ermittelung des mittleren Molekulargewichts der Fettsäuren. Letzteres (M) ergibt sich als $\frac{56\,100}{\nu}$, worin ν die Verseifungszahl ausdrückt, d. h. die Anzahl von mg KOH (Molekulargewicht 56,1), welche 1 g des zu untersuchenden Fettes zur Verseifung erfordert.

10. Bestimmung des Glyceringehaltes. Bedeutet S die Säurezahl, ν die Verseifungszahl eines Fettes, so ist $\nu - S$ die zur Zerlegung der Glyceride von 1 g wasserfreien Fettes erforderliche Menge KOH (in Milligrammen ausgedrückt). Da nun zur Abspaltung von 1 Mol. Glycerin (92 Gew.-Tle.) aus 1 Mol. Triglycerid 3 Mol. KOH (168,3 Gew.-Tle.) notwendig sind, so läßt sich die aus 1 g bzw. 100 g Fett erhältliche Glycerinmenge leicht berechnen.

Soll das Glycerin direkt bestimmt werden, so verseife man 2 bis 3 g wasserfreien Fettes mit Kalihydrat unter Zusatz von Alkohol, verjage alsdann den Alkohol vollständig durch Abdampfen, löse den Rückstand in heißem Wasser und zersetze die Seife mit Salzsäure. Nachdem sich die Fettsäuren durch Erwärmen im Wasserbade klar abgeschieden haben, lasse man dieselben erstarren (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Wachs), filtriere sie ab, wasche sie gut aus und bestimme in dem Filtrat das Glycerin, wie S. 305 angegeben ist.

11. Ermittelung der Acetylzahl nach Benedikt und Ulzer. Oxysäuren kommen in den Fetten, mit Ausnahme des Ricinusöles und verwandter Öle, nur in geringer Menge in Form von Glyceriden vor. Die quantitative Bestimmung dieser Oxysäuren beruht darauf, daß dieselben durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetylderivate übergeführt, dagegen die einfachen Säuren hiervon nicht angegriffen werden. Als Acetylzahl bezeichnet man die Anzahl von mg KOH, welche, nach vorhergegangener Acetylierung, 1 g

der wasserfreien, nicht flüchtigen, freien Fettsäuren zur Bindung des eingetretenen Acetyls: C^2H^3O, gebraucht.

Zur Ausführung dieser Bestimmung verseift man zunächst 50 g des zu untersuchenden Fettes im Wasserbade mit 75 g möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proz., unter Zusatz von etwas Alkohol, vollständig (siehe S. 487), löst alsdann die erhaltene Seife in 1 Liter heißen Wassers, versetzt die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß und erhitzt, bis sich die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht abgeschieden haben. Hierauf läßt man erkalten, trennt alsdann die saure, wässerige Flüssigkeit von den Fettsäuren, schmilzt letztere noch zweimal mit heißem Wasser um und bringt sie dann in ein enges Becherglas, um sie hierauf kurze Zeit zur Klärung in den Trockenschrank zu setzen. Schließlich gießt man die geklärten Fettsäuren von den am Boden sitzenden Wassertropfen ab und filtriert sie durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

Bleiben die Fettsäuren nach dem Erkalten flüssig, so trennt man dieselben von der wässerigen Flüssigkeit mittels eines Hebers oder Scheidetrichters.

20 bis 30 g dieser Fettsäuren werden alsdann zur Acetylierung mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler in einem Kolben gekocht, die Mischung wird hierauf in 500 bis 600 ccm heißes Wasser gegossen und aufgekocht. Um das Stoßen letzterer Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man auf den Boden des Gefäßes einen langsamen Kohlensäurestrom. Alsdann entfernt man das Wasser mittels eines Hebers und kocht die Fettsäure noch dreimal mit der gleichen Menge Wasser aus, bis alle Essigsäure entfernt ist. Die acetylierten Fettsäuren sind hierauf, wie oben angegeben, zu klären und zu filtrieren, und ist schließlich deren Säure- und Verseifungszahl zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 4 bis 5 g dieser acetylierten Fettsäuren in säurefreiem Alkohol (s. S. 671) auf, fügt etwas Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung. Hieraus berechnet man die Anzahl mg KOH, welche 1 g dieser Fettsäuren zur Sättigung erforderte. Zur Ermittelung der Verseifungszahl (s. S. 683) wendet man 1 bis 2 g der acetylierten Fettsäuren an. Die Acetylzahl ergibt sich schließlich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl.

Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn das untersuchte Fett keine Oxysäuren enthält. Nach Benedikt und Ulzer ist die Acetylzahl des Arachisöls 3,4; des Baumwollensamenöls 16,6; des Crotonöls 8,5; des Hanföls 7,5; des Leinöls 8,5; des Mandelöls 5,8; des Mohnöls 13,1; des Nußöls 7,6; des Olivenöls 4,7; des Pfirsichkernöls 6,4; des Ricinusöls 153,4; des Rüböls 6,3; des Sesamöls 11,5.

12. Seife. Bei etwas größerem Seifengehalt bilden die fetten Schmieröle schmalzartige, sich auch bei 100° nicht klärende Massen, welche nach dem Verbrennen beträchtlich Asche hinterlassen, deren qualitative Prüfung dann Aufschluß über die Natur der vorhandenen Base gibt.

Zur quantitativen Bestimmung der Seife schüttelt man in einem Scheidetrichter 5 bis 10 g des zu prüfenden Öles mit der doppelten Menge warmen Wassers und dieses Gemisch dann nach dem Erkalten wiederholt mit Petroleumäther. Die von fettem Öl vollständig befreite wässerige Schicht verdunstet man hierauf in einem gewogenen Schälchen und wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 100 bis 110°. Befreit man die Petroleumätherauszüge nach vollständiger Klärung durch Destillation in einem gewogenen Kölbchen von Petroleumäther, so stellt der verbleibende, bei 100° bis zum konstanten

Gewicht getrocknete Rückstand die Summe von Neutralfett und Fettsäuren dar. Ermittelt man schließlich in einem aliquoten Teile dieses Rückstandes noch die Menge der freien Fettsäuren (s. S. 682), so ergibt sich die Menge des Neutralfettes aus der Differenz.

13. Paraffinöl, Harzöl, sowie unverseifbare Bestandteile überhaupt siehe Prüfung des Olivenöls.

14. Freie Mineralsäuren. 50 bis 100 g Fett werden mit der doppelten Menge warmen Wassers, dem zuvor etwas Dimethylamidoazobenzollösung zugesetzt ist, tüchtig geschüttelt. Die Anwesenheit freier Mineralsäuren verrät sich durch die eintretende Rotfärbung der wässerigen Schicht. Letztere kann dann nach dem Abfiltrieren durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter mittels $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge titriert werden (bis zum Verschwinden der Rotfärbung). Die Natur der Mineralsäure ist durch qualitative Prüfung festzustellen. Meist handelt es sich um Schwefelsäure.

15. Schmelzpunkt sowohl des Fettes selbst, als auch der daraus abgeschiedenen Fettsäuren (s. Wachs).

16. Erstarrungspunkt der Fette und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Nach der amtlichen Vorschrift zur Untersuchung der Fette vom 1. IV. 1898 bringt man zur Ermittelung des Erstarrungspunktes eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Fettes in ein Probierröhrchen von 1,5 bis 2 cm Weite (Reagenzglas) und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, daß die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Hierauf hängt man das Probierröhrchen in ein mit Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und läßt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule des Thermometers sinkt hierbei nach und nach, bleibt jedoch bei einer bestimmten Temperatur einige Zeit lang stehen, um dann weiter zu sinken. Während dieses Konstantbleibens der Temperatur erstarrt das Fett; die hierbei herrschende Temperatur ist als der Erstarrungspunkt zu notieren.

Bisweilen tritt bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen derselben ein. In diesem Falle ist die höchste Temperatur, auf

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren nach v. Hübl.

Fettsäuren aus	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Fettsäuren aus	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Ricinusöl	13°	3°	Rüböl	20,1°	12,2°
Palmöl	47,8	42,7	Baumwollensamenöl	37,7	30,5
Kokosöl	24,6	20,8	Arachisöl	27,7	23,8
Lorbeeröl	27	22	Mohnöl	20,5	16,5
Olivenöl	26	21,2	Talg	45	43
Mandelöl	14	5	Wollschweißfett	41,8	40
Aprikosenkernöl	4,5	0	Kokosbutter	52	51
Sesamöl	26	22,3	Muskatbutter	42,5	40
Leinöl	17	13,3	Butterfett	38	35,8
Hanföl	19	15	Oleomargarin	42	39,8
Nußöl	20	16	Schweinefett	43,5	39

welche das Thermometer während des Erstarrens des Fettes wieder steigt, als der Erstarrungspunkt zu betrachten.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes läßt sich noch etwas exakter gestalten, wenn man das mit dem geschmolzenen Fett beschickte Probierrohr mit einem Rührer versieht und dasselbe noch mit Hilfe eines Korkes oder Kautschukringes in ein als Luftbad dienendes weiteres Reagenzglas einpaßt (s. Fig. 14, S. 19). Diese Vorrichtung ist dann in das mit Wasser von 40 bis 50° gefüllte Becherglas einzutauchen. An Stelle des Probierrohres kann zur Aufnahme des geschmolzenen Fettes auch ein Kölbchen von 5 cm Kugelweite Verwendung finden.

17. Über die Bestimmung des Brechungsvermögens der Fette mit Hilfe des Refraktometers s. Butter.

18. Nachweis von Phytosterin (Pflanzenölen) s. Schweinefett.

a) Tierische Fette.

Rindertalg.

Syn.: *Sebum bovinum, Sevum bovinum.*

Die namentlich in der Bauchhöhle des Rindes vorkommende Talgmasse wird durch Ausschmelzen bei mäßiger Temperatur von dem Zellgewebe getrennt und nach dem vollständigen Entweichen des Wassers — sobald die vom Spatel abfallenden Tropfen vollkommen wasserhell und durchsichtig sind — durch ein Kolatorium in Formen gegossen. Bei dem Großbetriebe sucht man häufig durch Zusatz von etwa 1 Proz. konzentrierter Schwefelsäure, die man zuvor mit Wasser verdünnt hat, eine noch vollständigere Beseitigung der Gewebereste zu erzielen.

Der Rindertalg bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, weißliche oder gelblichweiße Masse von eigentümlichem, sehr schwachem Geruch und mildem Fettgeschmack. Derselbe besteht etwa zu drei Vierteln aus festem Fett: Tristearin und Tripalmitin bzw. Palmitostearin, und zu einem Viertel aus flüssigem Fett: Triolein und einer geringen Menge des Glycerides einer anderen, vielleicht ebenfalls der Ölsäurereihe angehörenden flüssigen Säure von niedrigerem Molekulargewicht (Duffy, Heintz, Kreis u. a.). Das spez. Gew. des Rindertalgs beträgt 0,943 bis 0,953 bei 15°, 0,890 bis 0,894 bei 100° (Wasser von 100° = 1), 0,857 bis 0,860 bei 100° (Wasser von 15° = 1). Sein Schmelzpunkt schwankt, nach der Art der Ernährung der betreffenden Tiere, nach der Dauer der Aufbewahrung vor dem Ausschmelzen und dem Alter meist zwischen 43 und 48°. Die Verseifungszahl des Rindertalgs beträgt: 194 bis 199; die Hüblsche Jodzahl: 35,6 bis 46,5; die Hehnersche Zahl: 95 bis 97; die Reichert-Meisslsche Zahl: 0,5 bis 1.

Schöpsentalg.

Syn.: *Sebum ovile, Sevum ovillum,* Hammeltalg, Unschlitt.

Der durch Ausschmelzen der in der Bauchhöhle des Schafes vorkommenden Talgmasse gewonnene Schöpsentalg ist in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem Rindertalg sehr ähnlich (Heintz). Er ist etwas weißer und härter als letzterer, besitzt infolge eines etwas größeren Gehaltes an Tristearin bzw. Palmitostearin einen etwas höheren Schmelzp.: 47 bis 50°, und zeigt einen eigentümlichen, von dem des Rindertalgs verschiedenen Geruch. Das spez. Gew. des Schöpsentalgs beträgt 0,948 bis 0,953 bei 15°, 0,892 bis 0,896 bei 100° (Wasser von 100° = 1), 0,858 bis 0,861 bei 100° (Wasser von 15° = 1). Die Verseifungszahl des Schöpsentalgs beträgt

192 bis 200; die Hüblsche Jodzahl: 35 bis 45; die Hehnersche Zahl: 95 bis 97; die Reichert-Meisslsche Zahl: 0,6 bis 1,2.

Sowohl der Rindertalg als auch der Schöpsentalg findet arzneiliche Anwendung. Er dient ferner als Zusatz zu Speisen, sowie als Material zur Herstellung der Stearinkerzen (s. S. 480), der Talgseife, der Talglichte usw.

Der Talg sei von möglichst weißer Farbe, besitze keinen ranzigen Geruch und Geschmack, röte blaues, zuvor mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier nicht und löse sich in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Petroleumäther zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Säurezahl (s. S. 682) übersteige 1 nicht wesentlich.

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* soll 1 Tl. Hammeltalg, mit 5 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. erwärmt und geschüttelt, nach vollständigem Erkalten eine Flüssigkeit liefern, die nach Zusatz von gleich viel Wasser nicht stark getrübt wird und blaues Lackmuspapier nicht rötet.

Der Hirschtalg, *Sebum cervinum*, sowie das Fett des Rehs und der Gemse gleichen im wesentlichen dem Rindertalg; der Ziegentalg, *Sebum hircinum*, dem Schöpsentalg, von dem er sich nur durch den stärker entwickelten Bocksgeruch (Hircin) und die Neigung, leicht ranzig zu werden, unterscheidet. Hirschtalg zeigt den Schmelzp. 49°; Hüblsche Jodzahl: 20.

Rindermark, *Medulla bovina, Medulla ossium bovis.* Diese Fettsubstanz wird gewonnen durch Ausschmelzen des frischen, zerkleinerten Markes, welches sich in den größeren Röhrenknochen des Rindes findet. Dasselbe ist ein weißlich-gelbes, geruchloses, mild schmeckendes, starres Fett, welches bezüglich seiner Härte in der Mitte steht zwischen dem Schweinefett und dem Talg. Es schmilzt bei 37 bis 45°. Das spez. Gew. des Rindermarks beträgt bei 15° 0,931 bis 0,938. Die Verseifungszahl beträgt 196 bis 198, die Hüblsche Jodzahl: 39,2 bis 50,9, die Reichertsche Zahl: 1,1. Das Rindermark setzt sich annähernd aus 3,5 Tln. Tristearin, 1,5 Tln. Tripalmitin und 5 Tln. Trioleïn zusammen. Das Rindermark findet seiner Beständigkeit wegen häufig Verwendung zu kosmetischen Zwecken (Thümmel, Zink).

Das Pferdemarkfett bildet im frisch ausgeschmolzenen Zustande ein hellgelbes Öl, in welchem sich kristallinische Partikelchen eingebettet finden. Schmelzp. 25 bis 39°; spez. Gew. 0,920 bis 0,925 bei 15°; Verseifungszahl: 197,7 bis 200; Hüblsche Jodzahl: 77,6 bis 80; Reichert-Meisslsche Zahl: 1,0 (J. Zink).

Das Pferdefett zeichnet sich durch eine stark gelbe Farbe und durch eine sehr hohe Jodzahl: 75 bis 90, Nierenfett sogar 110 bis 114, aus. Es schmilzt zwischen 34 und 39° (Amthor, Zink).

Butter.

Butyrum.

Als Butter bezeichnet man das erstarrte auf mechanischem Wege aus der Milch der Säugetiere, besonders der Kühe, abgeschiedene Fett, welchem rund 15 Proz. süße oder saure Magermilch in gleichmäßiger, feiner Verteilung beigemischt sind.

Zur Darstellung der Butter dient im Großbetriebe meist süßer Rahm, welcher mit Hilfe von Zentrifugen (Separatoren) direkt aus der frischen Milch abgeschieden wird: Süßrahmbutter. Im Kleinbetriebe findet hierzu gewöhnlich saurer Rahm Verwendung, welcher sich bei zwei bis dreitägigem Stehen der Milch an einem kühlen Orte auf der Oberfläche derselben abscheidet: Sauerrahmbutter. Aus dem Rahm, welcher 30 bis 40 Proz.

Butterfett enthält, wird die Butter durch Stoßen, Schlagen, Schütteln oder Schleudern in Butterfässern verschiedener Konstruktion abgeschieden. Hierbei erstarrt das ursprünglich flüssige Butterfett und vereinigt sich zu größeren Klumpen, die schließlich mit Wasser ausgeknetet werden. 25 bis 30 Liter Milch liefern 1 kg Butter.

Die Kuhbutter bildet eine blaßgelbe, salbenartige Fettmasse von angenehmem, eigenartigem Geruch und Geschmack. Dieselbe schmilzt meist bei 31 bis 35°, jedoch treten auch hier, wie bei den meisten festen tierischen Fetten, gewisse Schwankungen auf, je nach der Jahreszeit der Gewinnung, sowie je nach der Rasse und der Art der Fütterung der Kühe. Das spez. Gew. des reinen Butterfettes beträgt bei 15° 0,9275, bei 37,8° 0,911 bis 0,913, bei 100° 0,866 bis 0,868 (Wasser von 15° = 1), bzw. 0,899 bis 0,900 (Wasser von 100° = 1). Die Hüblsche Jodzahl beträgt 26 bis 35, die Verseifungszahl 222 bis 232. Ihrer Zusammensetzung nach besteht die reine Kuhbutter etwa zu $^9/_{10}$ aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Ölsäure, unter welchen nach Siegfeld die der Palmitinsäure, Myristinsäure und Ölsäure prävalieren, und zu $^1/_{10}$ aus den Glyceriden der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure und Arachinsäure (Heintz, Hehner, Fleischmann u. a.). Die käufliche Butter enthält außer dem reinen Butterfett noch wechselnde Mengen Wasser, Caseïn, Milchzucker und anorganische Salze. Die Quantitäten letzterer Beimengungen sind verschiedene, je nachdem die Butter als ungesalzene oder als gesalzene Tafelbutter, Faßbutter oder Schmelzbutter (durch Schmelzen, Absetzenlassen, Abschäumen und Kolieren von Wasser und Milchbestandteilen befreite Butter — Butterschmalz —) in den Handel kommt. Die mittlere normale Zusammensetzung dieser Buttersorten ist:

	Tafelbutter		Faßbutter	Schmelzbutter
	ungesalzen Proz.	gesalzen Proz.	Proz.	Proz.
Wasser	13,5	13,0	9,0	—
Fett	85,0	83,7	84,5	94,5
Caseïn	0,7	0,6	0,5	—
Milchzucker	0,5	0,4	0,4	—
Salze	0,2	2,0	4,5	5,5

Prüfung. Die Prüfung der Butter erstreckt sich einesteils auf die Feststellung der normalen Zusammensetzung, d. h. des eventuellen Nachweises eines ungehörigen Wasser-, Caseïn-, Milchzucker- und Salzgehaltes, anderenteils auf die eventuelle Konstatiernng von Verfälschungen, z. B. mit fremden Fetten (besonders Margarine, Kokosnußfett), Käse, Kartoffelbrei, Kreide, Schwerspat, Gips, Konservierungsmitteln, fremden Farbstoffen usw.

Eine gute Butter charakterisiert sich zunächst durch folgende äußere Merkmale: Sie sei von blaßgelber Farbe, besitze milden, angenehmen, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, zergehe leicht und vollständig auf der Zunge und erscheine auf der frischen Schnittfläche vollkommen glatt und gleichmäßig, d. h. ohne weiße Punkte oder Flecke, ohne Kochsalzklumpen, sowie ohne größere Wassertropfen. Die Reaktion sei eine neutrale, mit Alkohol befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde mithin nicht verändert.

a) Wassergehalt. 1. Etwa 10 g der zu prüfenden, gleichmäßig gemischten Butter (genau gewogen) erhitze man in einem kleinen, dünnwandigen Becherglase unter häufigem Umschwenken zunächst so lange im Wasserbade, bis keine Wassertröpfchen mehr bemerkbar sind, und alsdann bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Aus dem Gewichtsverlust läßt sich alsdann die Menge des vorhanden gewesenen Wassers leicht berechnen. Ein Wassergehalt über 15 Proz. ist zu beanstanden. 2. Nach der amtlichen Methode (1. IV. 1898) sollen 5 g der gleichmäßig gemischten Butter in einem mit ausgeglühtem, gepulvertem Bimsstein beschickten, tarierten, flachen Nickelschälchen abgewogen und letzteres alsdann, nachdem das Butterfett gleichförmig verteilt ist, im Soxhletschen Trockenschranke mit Glycerinfüllung oder in einem Vakuumapparate eine halbe Stunde getrocknet und dann gewogen werden. Die weiteren Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren zehn Minuten. Dieses Verfahren zeigt jedoch gegen das unter a) 1. angegebene keinerlei Vorzüge. 3. Sehr rasch und mit genügender Genauigkeit läßt sich dagegen der Wassergehalt der Butter nach dem Gerberschen Zentrifugalverfahren, durch Ausschleudern in besonderen, mit Skala versehenen Röhrchen, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), ermitteln (vgl. Milch).

Nach dem Gesetz vom 1. III. 1902 darf ungesalzene Butter mit mehr als 18 Proz., gesalzene Butter mit mehr als 16 Proz. Wasser gewerbsmäßig nicht verkauft oder feilgehalten werden.

b) Caseïn usw. Um die Summe des vorhandenen Caseïns, Milchzuckers und der anorganischen Salze zu bestimmen, extrahiere man das nach a) 1. von Wasser befreite Butterfett mit Petroleumäther, sammele das Ausgeschiedene auf einem gewogenen Filter (vgl. I. anorg. Tl., S. 269), wasche es mit Petroleumäther gut aus und trockene es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Der Gehalt an diesen Beimengungen übersteige bei ungesalzener Butter 1,4 Proz., bei gesalzener 3 Proz. (Molkereibutter, die mit Hilfe des Separators bereitet ist, enthält meist etwas größere Mengen an Caseïn usw.), bei Faßbutter 6 Proz., bei Schmelzbutter 6 Proz. nicht wesentlich. Eine Verfälschung mit Mehl oder Kartoffelbrei würde sich in diesem Rückstande leicht durch das Mikroskop, sowie durch die Blaufärbung erkennen lassen, welche Jodwasser beim Zusammenbringen damit hervorruft. Schwerspat, Kreide, Gips usw. lassen sich darin leicht auf dem Wege der qualitativen Analyse nachweisen.

c) Salze. Zur Bestimmung der in der Butter enthaltenen Salze (Kochsalz usw.) verkohle man den nach b) erhaltenen Rückstand vorsichtig in einem Platintiegel und wäge ihn, nachdem er nach dem Ausziehen mit Wasser, vollständigem Veraschen der Kohle und Verdampfen des wässerigen Auszuges vollkommen weiß geworden ist (vgl. S. 257). Die Differenz der nach b) und c) ermittelten Werte entspricht der Menge von Caseïn und Milchzucker, welche in der untersuchten Butter vorhanden war. Ein Kochsalzgehalt über 3 Proz. ist in Tafelbutter zu beanstanden. Handelt es sich nur um die Bestimmung des Kochsalzes, so kann auch der nach b) erhaltene Rückstand mit Wasser ausgezogen, in dieser Lösung das Chlor durch Titration (vgl. I. anorg. Tl., S. 160) ermittelt und hieraus das Chlornatrium berechnet werden.

d) Fettgehalt. Der Fettgehalt der Butter ergibt sich indirekt, wenn man von 100 das Nichtfett, d. h. die ermittelten Prozente Wasser und die Prozente der Beimengungen an Salzen und sonstigen Milchbestandteilen in Abzug bringt.

Soll der Fettgehalt der Butter direkt bestimmt werden, so bringe man 5 g der zu prüfenden Butter in ein mit etwa 20 g ausgeglühtem Seesand und einem kleinen Glasstabe genau tariertes Schälchen, erhitze im Wasserbade und mische die geschmolzene Butter mittels des Glasstabes mit dem Sande. Hierauf wird das Schälchen bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet (aus dem Gewichtsverlust kann der Wassergehalt ermittelt werden) und der Trockenrückstand im Soxhletschen Extraktionsapparate (s. Milch) mit Äther vollständig extrahiert. Das Schälchen und der Glasstab sind wiederholt mit dem zur Extraktion zu verwendenden Äther nachzuspülen. Butter mit einem geringeren Fettgehalte als 80 Proz. ist zu beanstanden, da dieselbe nach dem Gesetz vom 1. III. 1902 gewerbsmäßig nicht verkauft oder feilgehalten werden darf. Gute Butter enthalte nicht wesentlich mehr als 15 Proz. Nichtfett (Wasser, Caseïn, Salze).

e) Fremde Farbstoffe. Zum Nachweis fremder Farbstoffe, wie Orleans (oder Orantia: Lösung des Orleansfarbstoffs in Wasser unter Zusatz von Soda, Carottine: mit Öl angeriebener Orleans), Curcuma, Safran, Safransurrogate (Dinitrokresolkalium oder -Calcium), Mohrrübensaft usw., schüttele man 5 bis 10 g des zu prüfenden Butterfettes mit verdünntem Alkohol oder mit Wasser bei mäßiger Wärme. Die fremden Farbstoffe gehen hierbei in Lösung, während reines Butterfett diese Lösungsmittel gar nicht oder doch nur schwach gelblich färbt. Orleans kann in dem eingedampften Alkoholauszuge durch die Blaufärbung nachgewiesen werden, welche auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eintritt; Curcuma wird durch Alkalien gebräunt, Dinitrokresolcalcium und -Kalium werden durch Salzsäure unter Abscheidung von kristallinischem Dinitrokresol zerlegt. Mohrrübensaft läßt sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Eisenchloridlösung rufe keine Färbung oder Fällung hervor. Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) und verwandte Azofarbstoffe würden sich beim Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit Salzsäure von 25 Proz. durch die Rotfärbung der letzteren zu erkennen geben. Über den Nachweis von Sesamöl siehe Margarine und Olivenöl.

Zusätze von Salicylsäure, Borax, Borsäure und anderen Konservierungsmitteln können durch Schütteln mit warmem Wasser der Butter entzogen und dann in dem Filtrate, welches bei reiner Butter ungefärbt ist, nachgewiesen werden (s. dort). Über den Nachweis von Formaldehyd s. S. 343.

f) Ranzidität. Die Säurezahl des filtrierten, wasserfreien Butterfettes übersteige 8° Burstyn (s. Olivenöl) nicht. Diese Zahl ist jedoch für die Beurteilung der Ranzidität der Butter nur von geringem Werte, da bisweilen Buttersorten mit noch niedrigerem Säuregehalt sich infolge des Vorhandenseins aldehydartiger Oxydationsprodukte (vgl. S. 680) durch den Geruch und den Geschmack, sowie durch die äußere Beschaffenheit als stark ranzig und infolgedessen als zu beanstandende erweisen.

Zum Nachweis dieser aldehydartigen Oxydationsprodukte bringt man 20 g Butter in einen Kolben, fügt 100 ccm Wasser zu und unterwirft das Gemisch der Destillation mit Wasserdämpfen (s. S. 256). Das Destillat fängt man in einer frisch bereiteten, farblosen Lösung von salzsaurem Metadiamidobenzol (1 : 100) auf. Bei frischen Fetten nimmt diese Lösung kaum eine blaß gelbliche Färbung an, während sie sich bei ranzigen Fetten sofort stark gelb bis gelbbraun färbt (A. Schmid).

g) Fremde Fette. Eine der häufigsten Verfälschungen der Butter, namentlich der Faßbutter, ist die mit fremden tierischen und pflanzlichen Fetten, wie z. B. mit Talg, Schweinefett, Kunstbutter, Kokosfett, Palmöl usw.

Zur Vorprüfung auf diese Verfälschungen kann das Polarisationsmikroskop und das C. Zeisssche Refraktometer zweckmäßige Verwendung finden. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt normale Butter keine doppelbrechenden Kristalle, sondern nur kleine, rundliche Kügelchen; Margarine, Butter, welche geschmolzen war, und Kokosbutter, sowie überhaupt alle geschmolzenen und wieder erstarrten Fette zeigen bei gekreuzten Nicols glänzende Kristallflitterchen.

Die Refraktion beträgt im Zeissschen Refraktometer, dessen Einrichtung und Handhabung der dem Apparate beigefügten Beschreibung zu entnehmen ist, nach R. Wollny bei 25° in Skalenteilen ausgedrückt für normale Butter 49,5 bis 54, für Margarine 58,6 bis 66,4 und für Gemische aus Butter und Margarine 54,0 bis 64,8. Wollny empfiehlt, alle Butterproben, deren Refraktion bei 25° mehr als 52,5 Skalenteile beträgt, als verdächtig auszusondern.

Bei Benutzung des Pulfrichschen Refraktometers zeigt normale Butter bei 45° eine Refraktion von 44° und mehr, Margarine dagegen weniger als 44°, Kokosnußbutter mehr als 45°.

Polarisationsmikroskop und Refraktometer gestatten somit, aus einer größeren Zahl von Butterproben die verdächtigen, behufs weiterer Prüfung nach dem Verfahren von Hehner und namentlich nach dem von Reichert-Meissl, sowie nötigenfalls nach dem von Polenske, auszusondern.

Der Nachweis fremder Fette auf chemischem Wege basiert auf der eigentümlichen Zusammensetzung, welche die Butter von nahezu allen Fetten unterscheidet. Wie bereits oben erwähnt, enthält die Butter, außer den Glyceriden der in Wasser unlöslichen Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Ölsäure, noch die Glyceride einiger Säuren, welche in heißem Wasser löslich sind. Die Menge jener in Wasser unlöslichen Fettsäuren beträgt in der Butter im Mittel 87,5 Proz., jedenfalls selten mehr als 88 Proz., wogegen die verschiedenen tierischen und pflanzlichen Fette, wie z. B. Talg, Schweinefett, Palmöl, Rüböl, Sesamöl, Olivenöl usw., rund 95,5 Proz. davon enthalten. Dieser Unterschied in der Menge der unlöslichen Fettsäuren dient nach O. Hehner zur Beurteilung der Reinheit der Butter. Das betreffende Verfahren der Ermittelung der Prozente wasserunlöslicher Fettsäuren: der „Hehnerschen Zahl", ist folgendes:

a) Verfahren von Hehner. 20 bis 30 g der zu prüfenden Butter werden im Wasserbade geschmolzen und wird nach dem Absetzen das geklärte Butterfett in ein kleines trockenes Becherglas durch ein trockenes Filter filtriert. Nach dem Erkalten werde letzteres mit Inhalt genau gewogen, davon alsdann 3 bis 4 g Butterfett mittels eines Glasstabes herausgenommen — die Menge des angewendeten Butterfettes werde durch Zurückwägen des Becherglases nebst Rest genau bestimmt — und in einem Becherglase von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Alkohol und 2 g zerkleinerten geschmolzenen Ätzkalis zusammengebracht. Dieses Gemisch werde hierauf unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine vollständige Verseifung des Fettes eingetreten ist, was sich nach etwa 5 bis 10 Minuten daran erkennen läßt, daß die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die klare Seifenlösung ist sodann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz einzudampfen, der Rückstand in 100 bis 150 ccm Wasser zu lösen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu versetzen und die Flüssigkeit alsdann so lange zu erwärmen, bis die Fettsäuren sich als klares Öl abgeschieden haben und eine nahezu vollständige Klärung der sauren Flüssigkeit ein-

getreten ist. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind hierauf auf einem dichten (nötigenfalls doppelten) gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl., S. 269) zu sammeln und mit heißem Wasser so lange auszuwaschen, bis 2 bis 3 ccm des Filtrats durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung nicht mehr gerötet werden. Es werden hierzu bei Anwendung von 3 bis 4 g Fett etwa $1^1/_2$ bis 2 Liter Waschwasser erforderlich sein. Nach dem Erkalten trockne man das Filter mit den Fettsäuren in einem kleinen, gewogenen Wäge- oder Becherglase bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht — etwa zwei bis drei Stunden — und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator.

Enthält die zu prüfende Butter mehr als 88,5 Proz. gut ausgewaschener und sorgfältig getrockneter, in Wasser unlöslicher Fettsäuren, so ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß dieselbe mit einem fremden Fett verfälscht ist, da normale Butter, mit nur sehr wenigen Ausnahmen, davon nur 85,7 bis 88,0 Proz. enthält. Die Menge des als Verfälschung zugesetzten fremden Fettes läßt sich in genauen Zahlen nicht angeben.

b) Verfahren von E. Reichert-Meissl. Mit größerer Schnelligkeit als das Verfahren von Hehner läßt sich die von E. Reichert angegebene, von Meissl und von Wollny modifizierte Methode der Butterprüfung zur Ausführung bringen. Nach letzterem Verfahren wird nicht die Menge der in Wasser unlöslichen, sondern der die Butter als solche charakterisierenden flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren ermittelt. Zu diesem Zwecke bringt man genau 5 g durch Absetzenlassen und Filtrieren (vgl. oben) geklärten, wasserfreien Butterfettes in einen etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyerschen Kolben, fügt 2 g festen, reinen, zerkleinerten Kaliumhydroxyds und 40 ccm Alkohol von 70 Proz. (nach der amtlichen Vorschrift vom 1. IV. 1898 10 ccm reiner alkoholischer Kalilauge, die 20 g KOH in 100 ccm Alkohol von 70 Vol.-Proz. enthält) zu, und erwärmt unter öfterem Umschwenken die Mischung so lange im Wasserbade, bis die gebildete Seife nicht mehr schäumt bzw. bis aller Alkohol vollständig verflüchtigt ist. Die letzten Anteile des Alkohols sind durch häufiges Einblasen eines Luftstromes mittels eines Handgebläses zu beseitigen. Sobald die heiße Seife durchaus nicht mehr nach Alkohol riecht, löse man dieselbe sofort in 100 ccm Wasser, füge 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zu und unterwerfe alsdann den Inhalt des Kolbens auf dem Drahtnetze unter Anwendung eines Kugelrohraufsatzes (s. Fig. 12, S. 14) der Destillation. Zur besseren Verteilung der Fettsäuren füge man vor der Destillation eine Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers zu. Die entweichenden Dämpfe sind durch einen Liebigschen Kühler zu verdichten, das Destillat in einem 110 ccm fassenden Kölbchen aufzufangen und genau 110 ccm möglichst innerhalb einer halben Stunde abzudestillieren. Hiervon filtriere man, nach $^1/_4$stündigem Stehen in Wasser von 15^0, durch ein trockenes Filter 100 ccm klar ab, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, lasse soviel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Flüssigkeit blaßrosa Färbung angenommen hat und rechne die verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge auf das Gesamtdestillat von 110 ccm um. Die Anzahl ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, welche hierbei, unter Anwendung von 5 g geklärten, wasserfreien Butterfettes, zur Neutralisation erforderlich sind, bezeichnet man als die Reichert-Meisslsche Zahl. Bei Anwendung von 5 g reinen Butterfettes werden nach zahlreichen Bestimmungen im Mittel 28,0 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Sättigung jener 110 ccm Destillat erforderlich sein (schwankend zwischen 24 und 31 ccm), während Talg, Schweinefett sowie andere tierische und pflanzliche Fette (mit Ausnahme von Kokosöl und Kokosnußbutter, die 6,8 bis 7,7 ccm erfordern) im Mittel nur 0,6 ccm davon zur Neutralisation verbrauchen. Ein Butterfett dürfte nach diesem Ver-

fahren als verfälscht zu bezeichnen sein, wenn es unter genauer Einhaltung obiger Bedingungen weniger als 24 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erfordert.

Wird eine alkoholische Kalilauge, die einige Zeit aufbewahrt ist, zur Verseifung der Butter angewendet, so ist damit, ebenso wie bei Resultaten, die zu Zweifeln Veranlassung geben, noch ein blinder Versuch, und zwar unter genau denselben Bedingungen, wie bei der Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl, auszuführen. Der alkoholischen Kalilauge ist jedoch vorher so viel verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, daß nur die gleiche Menge KOH ungebunden bleibt (etwa 1 g KOH), wie bei der Verseifung von 5 g Butter. Die bei diesem blinden Versuche zur Sättigung von 110 ccm Destillat verbrauchten ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge sind dann noch von den für 5 g Butter verbrauchten abzuziehen und ist erst die Differenz als Reichert-Meisslsche Zahl zu betrachten.

Die prozentische Menge an wirklicher Butter, welche in dem zu prüfenden Butterfette vorhanden ist, kann in genauen Zahlen nicht angegeben werden. Durch die Ranzidität wird die Reichert-Meisslsche Zahl nur wenig beeinflußt.

Die Reichert-Meisslsche Butterprüfungsmethode hat durch Leffmann und Beam folgende, sehr empfehlenswerte Vereinfachung erfahren: 5 g filtrierten, wasserfreien Butterfettes werden in einem Erlenmeyerschen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 2 ccm Natronlauge von 50 Proz. und 20 g Glycerin 15 bis 20 Minuten lang, unter fortwährendem Umschwenken, auf dem Drahtnetze mit kleiner Flamme erhitzt, bis das anfänglich auftretende Schäumen vollständig aufgehört hat und die Mischung ölig fließt. Ein zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach beendeter Verseifung fügt man der heißen Mischung 90 ccm Wasser (anfangs tropfenweise) und hierauf 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm reiner Schwefelsäure: 1000 ccm) zu, um alsdann von dieser Mischung, wie oben erörtert ist, 110 ccm abzudestillieren und 100 ccm dieses Destillats, nach vorhergegangener Filtration, mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu titrieren.

c) Verfahren von Polenske. Dieses Verfahren, welches besonders den Nachweis von Kokosfett in der Butter bezweckt, basiert darauf, daß das Butterfett einen hohen Gehalt an flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren, das Kokosfett dagegen hiervon nur einen niedrigen Gehalt besitzt. Umgekehrt kennzeichnet sich das Kokosfett durch einen hohen Gehalt an flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren (Capron-, Capryl-, Caprinsäure), während das Butterfett hiervon nur einen niedrigen Gehalt besitzt. Ein Zusatz von Kokosfett zur Butter muß daher den Gehalt an flüchtigen in Wasser unlöslichen Fettsäuren erhöhen, den an flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren: die Reichert-Meisslsche Zahl, erniedrigen.

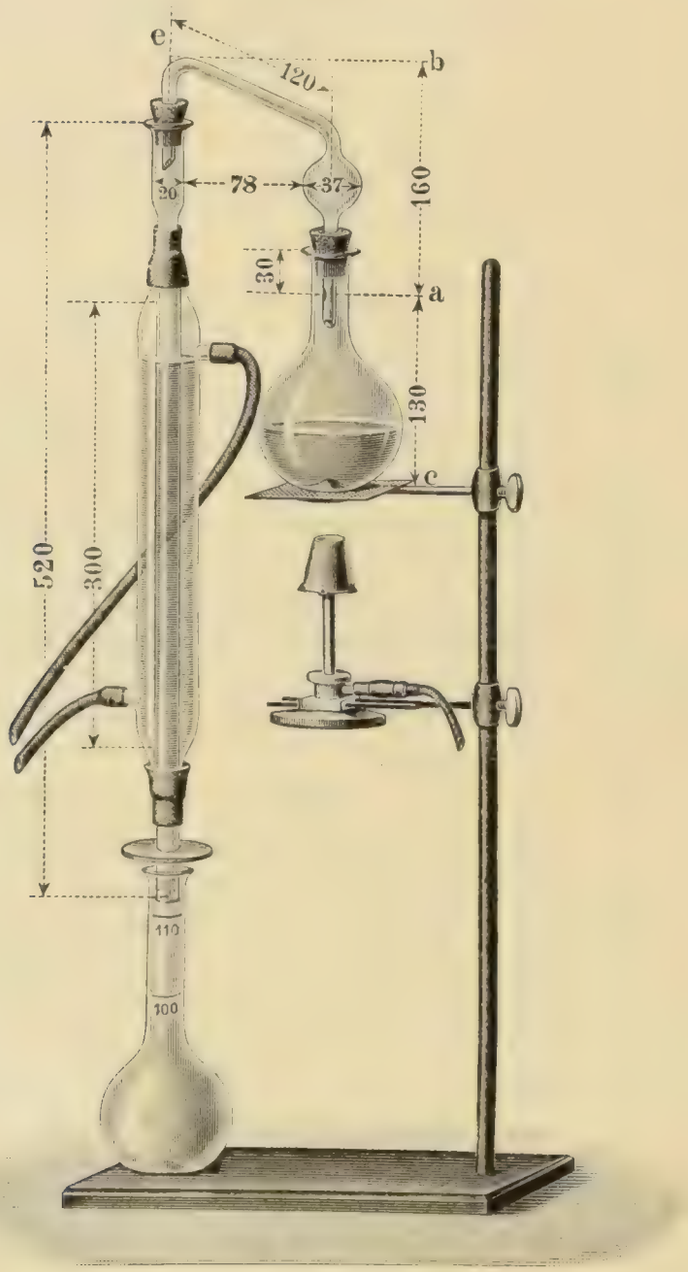
Die Anzahl von ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, welche unter Anwendung von 5 g geklärten, wasserfreien Butterfettes zur Sättigung der flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren erforderlich ist, bezeichnet man als Polenskesche Zahl oder als neue Butterzahl.

Nach Polenske schwankt die Reichert-Meisslsche Zahl für Butter zwischen 23,3 und 30,1, die Polenskesche Zahl zwischen 1,5 und 3. Kokosfett liefert dagegen als Reichert-Meisslsche Zahl 6,8 bis 7,7 und als Polenskesche Zahl 16,8 bis 17,8. Ein Gehalt von 10 Proz. Kokosfett soll für Butter die Reichert-Meisslsche Zahl im Mittel um 1,6, ein Gehalt von 15 Proz. um 2,3 und ein Gehalt von 20 Proz. um 3,0 vermindern, wogegen die Polenskesche Zahl für Butter hierdurch um 1,0 bzw. 1,6 und 1,9 erhöht wird.

Durch Rüben- und Rübenkrautfütterung sollen jedoch beide Zahlen für Butter etwas erhöht werden.

Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 5 g geklärtes, filtriertes Butterfett nach Leffmann und Beam verseift (s. oben), die Seife in 90 ccm ausgekochten Wassers gelöst und die etwa 50° warme Lösung mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 g reiner Schwefelsäure : 1000 ccm), sowie einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers versetzt. Nach sofortigem Verschluß des Kolbens ist die Destillation so zu regulieren, daß genau 110 ccm in etwa 20 Minuten übergehen. Die Form- und Größenverhältnisse des benutzten Destillierapparates sind, zur Erzielung übereinstimmender Resultate, möglichst denen von Fig. 48, welche letztere in mm angibt, anzupassen.

Fig. 48.



Das Destillat wird hierauf, ohne es zuvor zu mischen, 10 Minuten lang in Wasser von 15° derartig eingetaucht, daß dasselbe etwa 3 cm über der 110-Marke des Kolbens steht. Nach Verlauf von fünf Minuten bewegt man den Kolbenhals etwas, damit sich die auf dem Destillate schwimmenden Fettsäuren an die Wandung desselben ansetzen und mischt dann das Destillat, nach Verschluß des Kolbens mit einem Glasstopfen, durch vier- bis fünfmaliges Umkehren desselben unter Vermeidung starken Schüttelns. Hierauf filtriert man durch ein trockenes, dichtes Filter von 8 cm Durchmesser und benutzt 100 ccm des klaren Filtrats zur Ermittelung der Reichert-Meissl-schen Zahl (siehe oben). Nachdem das Destillat vollständig abfiltriert ist, wäscht man das Filter dreimal mit je 15 ccm Wasser aus, die zuvor je zum Nachspülen des Kühlers und des 110 ccm-Kolbens verwendet sind. Alsdann spült man den Kühler dreimal mit 10 ccm neutralem Alkohol von 90 Proz. (s. S. 671) nach, löst hiermit sukzessive die auf dem Filter befindlichen Fettsäuren und läßt die Lösung je in das 110 ccm-Kölbchen fließen. Nach dem Umschütteln des mit dem Glasstopfen verschlossenen 110 ccm-Kolbens titriert man schließlich die vereinigten alkoholischen Lösungen mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, Phenolphtaleïn als Indikator.

Sollte für die Untersuchung der Butter eine Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile, die in dem filtrierten normalen Butterfette nur etwa zu 0,4 Proz. (Cholesterin) vorhanden sind, zur weiteren Identifizierung beigemischter Pflanzenfette erforderlich erscheinen, so ist dieselbe, entsprechend dem Nachweis des Phytosterins im Schweinefett bzw. dem Nachweis der unverseifbaren Stoffe im Olivenöl (s. dort), zu führen.

Die Köttstorfersche Verseifungszahl (vgl. S. 683) des reinen, wasserfreien Butterfettes beträgt im Mittel 227; sie schwankt zwischen 222 und 232. Für Rinderfett beträgt dieselbe im Mittel 196,5, für Schweinefett 195,8, für Hammeltalg 197, für Oleomargarin 195,8, für Olivenöl 191,8, für Rüböl 178,7, für Kokosnußbutter dagegen 255 bis 265. Bei gröberen Verfälschungen kann somit auch die Verseifungszahl unter Umständen einen Anhalt bieten, da dieselbe bei normaler Butter nicht unter 221,5 herabgeht.

Die Hüblsche Jodzahl beträgt für Kuhbutter, wie bereits erwähnt, 26 bis 35; für Kokosnußbutter beträgt dieselbe nur 8,5 bis 9,5, für Oleomargarin 48 bis 64.

Verfälschungen der Butter mit nur 10 bis 15 Proz. eines fremden Fettes dürften überhaupt nach keiner der bisher bekannten Methoden mit Sicherheit nachweisbar sein. Auch die Bestimmung des spez. Gew. bei 100° (s. S. 682) kann hierbei kaum wesentliche Anhaltspunkte liefern.

Über den amtlichen Nachweis der Margarine in der Butter siehe S. 696.

Wiederaufgefrischte Butter, durch Ausschmelzen von ranziger oder verdorbener Butter, Behandeln des Fettes mit Sodalösung und darauffolgendes Vermischen mit Milch erhalten, zeigt unter dem Polarisationsmikroskop doppelbrechende Kristalle (s. S. 691).

Kunstbutter, *Oleomargarin, Margarine.*

Mit obigen Namen bezeichnete man zunächst nur die weicheren und leichter schmelzbaren, mit Milch innig verarbeiteten Anteile des Ochsentalgs, welche als Buttersurrogat Verwendung fanden, wogegen man jetzt im Sinne des Gesetzes vom 15. VI. 1897 generell unter „Margarine“ diejenigen, der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen versteht, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Zur Darstellung der Kunstbutter befreite man anfänglich nach dem Verfahren von Mège-Mouriès (1878) den geschmolzenen, frischen Rindertalg durch langsames Abkühlen von den am schwersten schmelzbaren Bestandteilen und preßte bei 25 bis 30° die leichter schmelzbaren Teile (Oleomargarin) — Triolein mit wenig Tripalmitin und Tristearin — von den ausgeschiedenen, höher schmelzenden Bestandteilen, dem sogenannten Preßtalg — Tristearin und Tripalmitin — ab. 100 Tle. frischer Talg liefern hierbei etwa 60 Tle. Oleomargarin und etwa 40 Tle. Preßtalg. Um das Oleomargarin noch geschmeidiger zu machen, setzte man demselben noch etwas fettes Öl, wie Sesamöl, Arachisöl und Baumwollensamenöl, zu. Dieses Fettgemisch wurde alsdann in Apparaten, die durch Dampf geheizt waren, geschmolzen, hierauf mit wenig Orleans gefärbt und durch besondere Rührapparate aufs innigste mit Milch vermischt — verbuttert —. War die Masse zu einer homogenen Emulsion verrührt, so ließ man sie aus dem Mischapparate durch einen Hahn abfließen und zerteilte das Ausfließende mit Hilfe einer Brause durch eiskaltes Wasser. Hierdurch erstarrte die Margarine zu griesartigen, frisch gerührter Butter ähnlichen Klümpchen, welche nach dem Ablaufen des Wassers noch mit Maschinen zu einer gleichmäßigen Masse durchgeknetet wurden, die schließlich gesalzen und geformt wurde.

Die auf diese Weise gewonnene Kunstbutter bildete eine gelblichweiße, mild schmeckende Masse, welche sich im frischen, normalen Zustande von der echten Butter durch den Geruch und den Geschmack, sowie den Gehalt an in Äther unlöslichen Milchbestandteilen kaum unterschied, wohl aber durch das Fehlen der Glyceride der flüchtigen, die Kuhbutter charakterisierenden Fettsäuren. Das spez. Gew. dieser Kunstbutter (des Oleomargarins) betrug bei 15^0 0,945, bei 100^0 0,859 (Wasser von $15^0 = 1$) und 0,897 bis 0,899 (Wasser von $100^0 = 1$).

Seit Mitte der 80er Jahre hat obiges Verfahren der Margarinedarstellung insofern eine Veränderung erfahren, als vielfach anderes, zum Teil sehr minderwertiges Rohmaterial zur Verarbeitung gelangt. An Stelle des ursprünglich nur verwendeten frischen Rindertalgs bzw. als Zusätze zu demselben dienen jetzt zur Kunstbutterfabrikation vorwiegend amerikanisches Schweinefett, Baumwollensamenstearin, Palmkernöl, Erdnußöl, Sesamöl und andere Fette.

Der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der jetzigen Handelsmargarine sind daher je nach der Bereitungsweise sehr verschiedene.

Die im Handel befindliche Margarine darf nach dem Gesetz vom 12. VII. 1887 im Maximum nur 4 Proz. wirkliches Butterfett (aus der zur Bereitung verwendeten Milch herrührend) enthalten und muß den Stempel (Margarine) tragen. Letzteres gilt auch für die Emballagen und Fässer. Ferner sind beim Verkauf Butter und Margarine getrennt feilzuhalten. Nach dem Gesetz vom 4. VII. 1897 muß auch die Margarine, zur Unterscheidung von der Naturbutter, in 100 Tln. der zu ihrer Darstellung benutzten Fette und Öle mindestens 10 Tle. Sesamöl enthalten; bei Margarinekäse soll dieser Gehalt an Sesamöl mindestens 5 Tle. betragen.

Das hierzu verwendete Sesamöl soll folgende Reaktion zeigen: 0,5 Vol.-Tle. Sesamöl, gemischt mit 99,5 Vol.-Tln. Baumwollensamen- oder Erdnußöl, sollen mit 100 Vol.-Tln. rauchender Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und einigen Tropfen einer 2proz. Lösung von farblosem Furfurol in Alkohol geschüttelt, die Salzsäure deutlich rot färben.

Die Margarine enthält gewöhnlich 10 bis 12 Proz. Wasser, 1,5 bis 2,5 Proz. Kochsalz und 0,2 bis 0,5 Proz. Caseïn usw. Ihre Prüfung ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die der Kuhbutter. Übersteigt die Reichert-Meisslsche Zahl 1,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, so liegt Mischbutter vor, da für den gestatteten Gehalt an 4 Proz. Kuhbutter nur 0,8 bis 1,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich sind. Über die Refraktometerzahl s. S. 691.

Zur Identifizierung der Margarine als sesamölhaltig, sowie zum Nachweis von Margarine in der Kuhbutter gibt die Reichsverordnung von 1. IV. 1898 folgende Vorschriften:

Nachweis des Sesamöls. Ist die Margarine bzw. die Butter frei von Dimethylamidoazobenzol und von Farbstoffen, welche sich mit Salzsäure rot färben, so sollen 5 ccm geschmolzenen Margarine- bzw. Butterfettes mit 0,1 ccm alkoholischer Furfurollösung (1 Vol. farbloses Furfurol, 100 Vol. absoluter Alkohol) und 10 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mindestens eine halbe Minute lang kräftig geschüttelt werden. Die Gegenwart des Sesamöls gibt sich durch eine deutliche, nicht alsbald verschwindende Rotfärbung der Salzsäure zu erkennen. Ein Zusatz von 5 ccm Petroleumäther beschleunigt das Absetzen der rotgefärbten Salzsäure.

Enthält die zu prüfende Margarine bzw. die zu untersuchende Butter Farbstoffe, welche Salzsäure rot färben, so sind dieselben durch wiederholtes, je eine halbe Minute währendes Schütteln von 10 g geschmolzenen Margarine-

bzw. Butterfettes mit 10 ccm Salzsäure von 25 Proz. zunächst vollständig zu entfernen (die Salzsäure nehme keine Rotfärbung mehr an), und ist erst dann mit dem restierenden Fett obige Reaktion auszuführen.

Zur Schätzung des Sesamölgehaltes der Margarine sollen 0,5 ccm des geschmolzenen und filtrierten Margarinefettes mit 9,5 ccm Baumwollensamenöl, welches zuvor auf seine Indifferenz gegen Furfurol und Salzsäure geprüft ist, gemischt und dieses Gemisch alsdann, wie oben angegeben, auf Sesamöl geprüft werden. Bei vorschriftsmäßigem Gehalt an Sesamöl soll die Margarine unter diesen Bedingungen noch eine deutliche Sesamölreaktion liefern.

Die Anwendung der vorstehenden, zuerst von Baudouin angegebenen Sesamölreaktion ist für die Praxis nicht gerade bequem, da das anzuwendende Furfurol sich bei der Aufbewahrung braun färbt und daher meist erst frisch destilliert werden muß. Von größerer Beständigkeit ist die zu der Reaktion zu verwendende absolut-alkoholische Lösung (s. oben). Bequemer, aber nicht so scharf, ist die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion (s. Olivenöl). Bei Ausführung der Baudouinschen Reaktion empfiehlt es sich bisweilen, das Gemisch aus Fett, Salzsäure und Furfurollösung noch etwa eine Minute auf 30 bis 40° zu erwärmen.

Der Nachweis von Margarine in der Kuhbutter durch die Baudouinsche Sesamölreaktion ist an sich eine zuverlässige, jedoch ist dieselbe genau unter obigen Bedingungen mit farblosem Furfurol auszuführen und muß bei Gegenwart von Sesamöl die Rotfärbung sofort oder innerhalb zwei Minuten deutlich auftreten. Allerdings ist hierbei nicht außer acht zu lassen, daß bei starker und anhaltender Fütterung der Kühe mit Sesamsamenkuchen die die Baudouinsche Reaktion liefernde Substanz mit in die Milch bzw. in das Butterfett übergehen kann.

Schweinefett.

Adeps suillus, Axungia porci.

Für pharmazeutische Zwecke findet besonders das in der Bauchhöhle des Schweines, vorzüglich im Netze, an den Rippen und Nieren abgelagerte Fett Verwendung. Die zerkleinerte Fettmasse — das Schmeer — wird zunächst mit kaltem Wasser abgespült, um anhaftendes Blut und Schleim zu entfernen, alsdann unter Umrühren bei mäßiger Wärme geschmolzen und schließlich das vollkommen klare Fett durch Kolieren von dem Gewebe getrennt. Während des Erkaltens ist das flüssige Fett zeitweilig umzurühren, damit, namentlich bei Darstellung größerer Quantitäten, keine Scheidung des flüssigen Trioleïns von den festen Bestandteilen des Fettes eintritt, wodurch dasselbe eine körnige Beschaffenheit annehmen würde.

Das Schweinefett ist eine weiße, geruchlose, etwas süßlich schmeckende Masse von der Konsistenz einer Salbe. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 35 und 45°; sein spez. Gew. beträgt 0,934 bis 0,938 bei 15°, 0,861 bis 0,862 bei 100°, Wasser von 15° = 1. Es besteht aus etwa 40 Tln. Tristearin und Tripalmitin bzw. Palmitodistearin, und etwa aus 60 Tln. Trioleïn, vielleicht einschließlich kleiner Mengen von Trilinoleïn: $C^3H^5(O \cdot C^{18}H^{31}O)^3$ (Braconnot). Das Mengenverhältnis dieser Einzelbestandteile schwankt jedoch je nach der Jahreszeit und je nach den Körperteilen, aus denen das Fett gewonnen wird, sowie nach der Rasse der Schweine. Das im Januar und Februar gewonnene Schweinefett pflegt das konsistenteste zu sein. Die Verseifungszahl des Schweinefettes beträgt 195,0 bis 196,6; die Hüblsche Jodzahl 46 bis 66. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in vielen ätherischen Ölen und in erwärmtem Petroleumäther ist dasselbe löslich.

Prüfung. Das Schweinefett bilde eine gleichmäßige, weiße, nicht körnige, durchaus nicht ranzig riechende und schmeckende Masse von salbenartiger Konsistenz, welche mit Alkohol befeuchtetes blaues und rotes Lackmuspapier kaum verändert. 1 g frisch ausgelassenen Schweinefettes erfordert zur Neutralisation nur 0,1 bis 0,15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, entsprechend einer Säurezahl von 0,56 bis 0,84 (s. S. 682 u. 722); ein Fett, welches hierzu 0,2 ccm und mehr $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge verbraucht, ist zu beanstanden. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* verlangt, daß eine Lösung von 10 g Schweinefett in 10 ccm Chloroform, nach Zusatz von 10 ccm Weingeist, einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung und 0,2 ccm Normal-Kalilauge nach kräftigem Umschütteln rot gefärbt erscheint.

In einem Reagenzglase geschmolzen (20 bis 30 g) liefere es eine in der Ruhe nichts absetzende Flüssigkeit (Wasser, Kochsalz, Gewebereste usw.), welche in 1 cm dicker Schicht ungefärbt erscheint. Auf dem Platinbleche erhitzt, hinterlasse es keinen feuerbeständigen Rückstand: anorganische Beimengungen —. Zum Nachweis von Paraffin, Wachs usw. läßt die *Pharm. germ. Ed. IV.* 2 Tle. Schweinefett mit 3 Tln. Kalilauge und 2 Tln. Weingeist kochen, bis sich die Mischung geklärt hat; nach Zusatz von 50 Tln. Wasser und 10 Tln. Weingeist soll alsdann eine klare oder doch nur schwach opalisierende Flüssigkeit entstehen.

Das Schweinefett werde in Glasflaschen, welche damit bis unter den Stopfen angefüllt sind, oder in porzellanenen oder steinernen Gefäßen gut verschlossen und vor Licht geschützt, aufbewahrt.

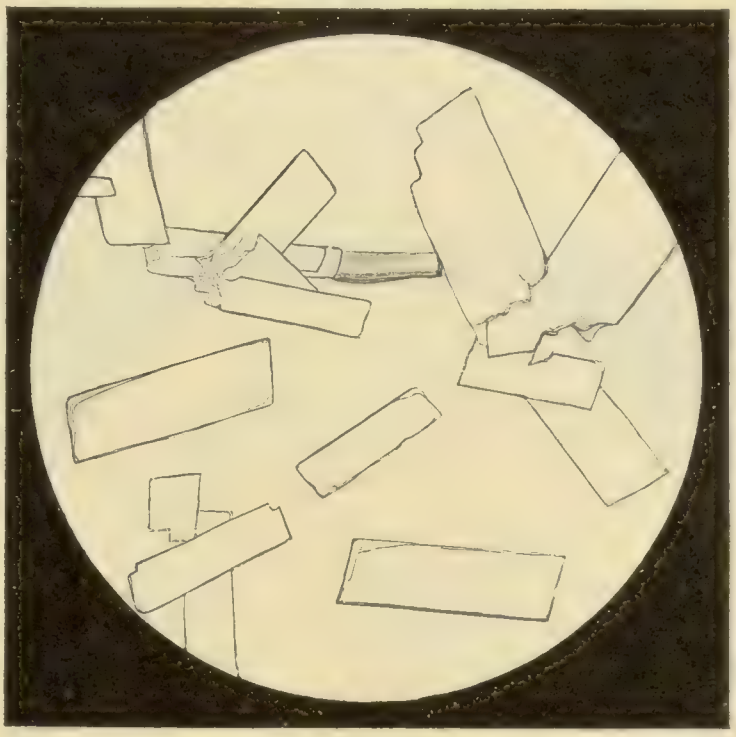
Das amerikanische Schweinefett des Handels wird in großem Umfange mit Baumwollensamenöl und Talg verfälscht. Zur Orientierung über die Beschaffenheit des Schweinefettes kann die Ermittelung der Refraktion mit Hilfe des Zeissschen Refraktometers dienen, letztere beträgt bei reinem Schweinefett bei 40° 50 bis 51 Skalenteile. Der weitere Nachweis dieser Verfälschungen läßt sich nicht durch Ermittelung der Verseifungszahl (siehe S. 683), welche für reines Schweinefett im Mittel 195,8, für Baumwollensamenöl 193 beträgt, wohl aber durch die Bestimmung der Jodzahl (s. fette Öle), welche für reines Schweinefett 46 bis 66, für Baumwollensamenöl 103 bis 106 beträgt, führen. Ferner läßt sich die Anwesenheit von Baumwollensamenöl, unter Benutzung von notorisch reinem Schweinefett als Vergleichsobjekt, durch die unter Olivenöl hierfür angegebenen Reaktionen mit Salpetersäure (Schütteln von etwa 5 g geschmolzenen Fettes mit dem gleichen Volum Salpetersäure von 1,4 spez. Gew.: Braunfärbung), dem Halphenschen und dem Becchischen Reagens, sowie endlich durch den Nachweis von Phytosterin, welches in reinem Schweinefett nicht enthalten ist, konstatieren.

Der Nachweis des Phytosterins im Schweinefett dürfte in zweifelhaften Fällen für die Erkennung einer Verfälschung desselben mit Baumwollensamenöl oder mit anderen stets Phytosterin enthaltenden Pflanzenfetten den sichersten Anhalt liefern, da bei anhaltender Fütterung der Schweine mit Baumwollensamenmehl die Substanz, welche die Salpetersäurereaktion, sowie die Becchische und Halphensche Reaktion liefert, mit in das Körperfett übergeht, wogegen ein Übergang von Phytosterin in dasselbe nicht stattfindet.

Phytosterinnachweis. Zum Nachweis von Phytosterin enthaltenden Pflanzenölen versetzt man 50 g Schweinefett in einem Kolben mit 20 g zerkleinertem Kalihydrat, 20 g Wasser und 50 ccm Alkohol von 70 Vol.-Proz. und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung (s. S. 691). Hierauf verdünnt man die Seifenlösung mit Wasser auf 1000 bis 1200 ccm

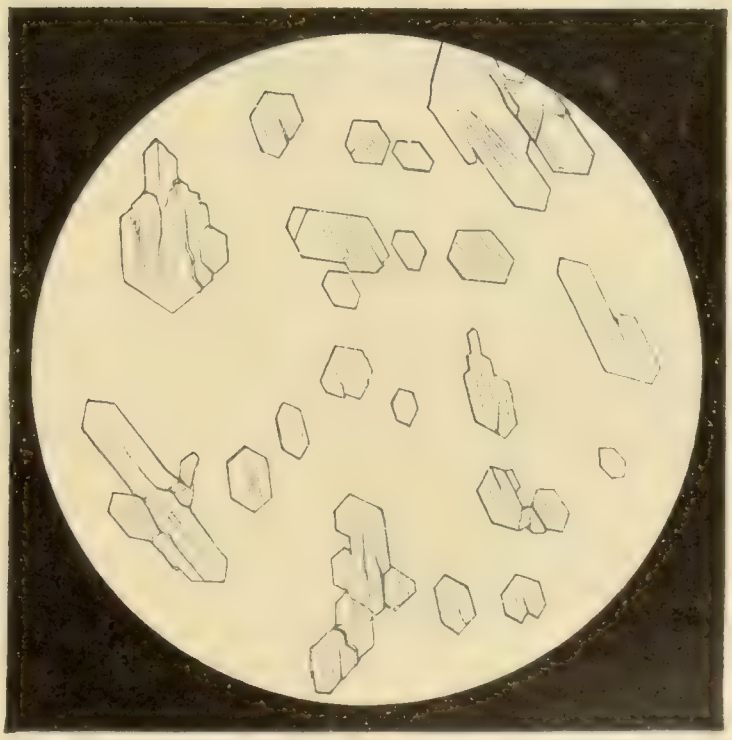
und schüttelt sie alsdann mit 500 ccm Äther in einem Scheidetrichter durch. Der Äther wird nach dem Absetzen, welches nötigenfalls durch Zusatz von wenig Alkohol beschleunigt werden kann, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, durch ein trockenes Filter filtriert und abdestilliert. Der Destillationsrückstand, welcher meist noch etwas unverseiftes Fett enthält, ist hierauf mit wenig alkoholischer Kalilauge nochmals zu erwärmen, die Flüssigkeit dann mit Wasser zu verdünnen und von neuem mit Äther auszuschütteln. Der von der alkoholischen Flüssigkeit getrennte Äther ist hierauf, zur Entfernung von gelöster Seife, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser zu schütteln, dann abzudestillieren und der Rückstand in wenig heißem absolutem Alkohol zu lösen. Die nach dem Erkalten bzw. freiwilligen Verdunsten dieser, zuvor filtrierten Lösung ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und nach dem Abpressen und Trocknen zur Schmelzpunktbestimmung zu verwenden. Phytosterin schmilzt bei 135° (133 bis 136°), Cholesterin bei 147,5° (146 bis 148°). Läßt man ferner einige Tropfen der alkoholischen Cholesterin- bzw. Phytosterinlösung langsam auf einem Objektglase derartig verdunsten, daß man in die Lösung ein Haar und darauf alsdann ein Deckgläschen legt, so scheiden sich Cholesterin, Phytosterin bzw. Gemische von beiden in charakteristischen Formen ab. Das reine Cholesterin (Fig. 49) bildet meist viereckige, schiefwinklige Tafeln von rhombischem Umriß; das reine Phytosterin (Fig. 50) meist sechsseitige Tafeln mit einem Winkel von etwa 110°; Gemische aus Cholesterin und Phytosterin (Fig. 51) kristallisieren in Formen, die

Fig. 49.



Cholesterin aus Schweinefett.

Fig. 50.

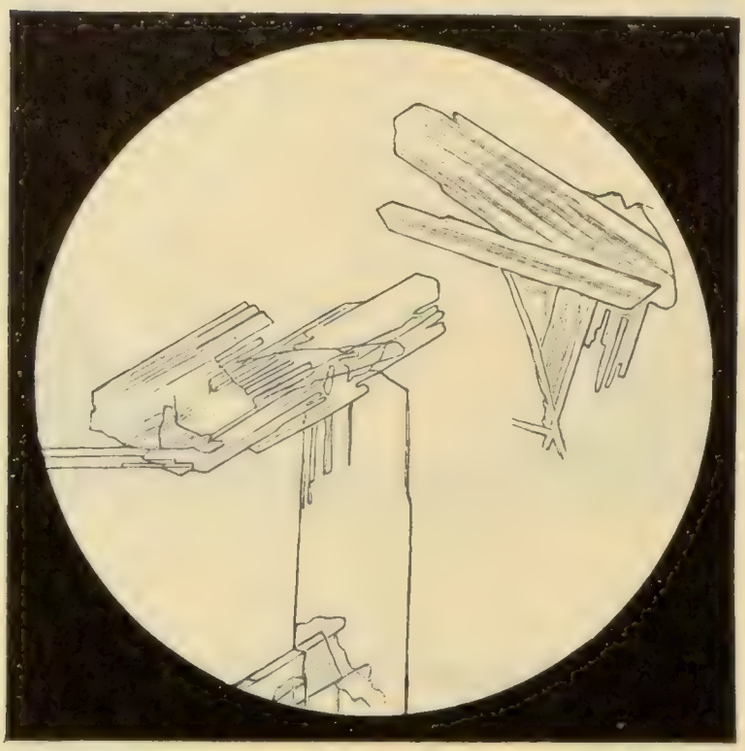


Phytosterin aus Baumwollensamenöl.

denen des Phytosterins gleichen oder denselben sehr nahe stehen, häufig zeigen die betreffenden Kristalle eine schwalbenschwanzartige Einbuchtung an der dem Winkel von 110° gegenüberliegenden Seite. Häufig sitzen auch am Rande dieser eingebuchteten Kristalle feine Nadeln, die bisweilen die Form eines ausgezogenen Fernrohrs zeigen.

Phytosterinacetatprobe. Zur weiteren Identifizierung pflegt das nach obigen Angaben isolierte Phytosterin in den Essigester übergeführt zu werden. Letzterer ist in Alkohol schwerer löslich als der Cholesterinessigester und besitzt einen höheren Schmelzpunkt als dieser. Zu diesem Zwecke erhitzt man das in obiger Weise isolierte Rohphytosterin bzw. Cholesterin in einem kleinen, mit Uhrglas bedeckten Schälchen mit 2 bis 3 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetze ¼ bis ½ Minute lang zum Sieden. Hierauf verdampft man das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in etwa 10 ccm siedendem absolutem Alkohol (mit aufgelegtem Uhrglas), entfärbt nötigenfalls die Lösung durch eine Spur frisch ausgeglühter Tierkohle, filtriert heiß durch ein kleines Filter, wäscht mit heißem absolutem Alkohol nach und läßt die Lösung langsam erkalten. Die hierbei bzw. nach freiwilligem Verdunsten ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit wenig Alkohol von 95 Proz. auszuwaschen und aus siedendem absolutem Alkohol umzukristallisieren. Letztere Operationen sind, wenn es angeht, mehrmals zu wiederholen. Die schließlich erhaltenen Kristalle dienen, nach dem Trocknen im Exsikkator, zur Schmelzpunktbestimmung. Cholesterinacetat schmilzt bei 114,3 bis 114,8°, Phytosterinacetat bei 125,6 bis 137°.

Fig. 51.



Cholesterin-Phytosteringemisch aus einem Schweinefett mit 10 Proz. Baumwollensamenölgehalt[1]).

Ist nach wiederholter Umkristallisation der erhaltene Ester bei 116° noch nicht vollständig geschmolzen, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett wahrscheinlich. Schmilzt der Ester erst bei 117° oder noch höher, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett erwiesen. Liegt der Schmelzpunkt des Esters nach wiederholter Umkristallisation unter 116°, so ist die Abwesenheit von Phytosterin bzw. Pflanzenfett anzunehmen. In zweifelhaften Fällen ist das Rohphytosterin bzw. Cholesterin aus einer größeren Menge des zu prüfenden Fettes zu isolieren und dann in den Essigäther zu verwandeln.

[1]) Die Originalpräparate obiger Abbildungen sind im Jahre 1900 von Herrn Dr. J. Gadamer hergestellt und von Herrn Dr. F. M. Litterscheid auf mikrophotographischem Wege für dieses Lehrbuch reproduziert worden.

Durch einen geringen Zusatz von Paraffin zum Schweinefett, welches den Schmelzpunkt des Phytosterinacetats bedeutend erniedrigt, wird von den Fälschern bisweilen versucht, die Phytosterinacetatprobe unbrauchbar zu machen. Es läßt sich jedoch das Paraffin von dem Cholesterin und Phytosterin trennen, durch Extraktion des Gemisches mit kaltem, unter 50° siedendem Petroleumäther, worin Paraffin leicht, Cholesterin und namentlich Phytosterin schwer löslich sind.

Weniger zuverlässig und empfindlich zum Nachweis von Pflanzenfetten im Schweinefett ist die Welmanssche Phosphomolybdänsäurereaktion: Schüttelt man eine Lösung von 1 g reinen Schweinefettes in 5 ccm Chloroform mit 2 ccm einer möglichst frisch bereiteten Lösung von Phosphomolybdänsäure (siehe I. anorg. Tl., S. 965), so verändert sich die Farbe der letzteren gar nicht, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Pflanzenölen (Baumwollensamenöl usw.), infolge Reduktion der Molybdänsäure, in Grün übergeht. Übersättigt man hierauf diese Mischung mit Ammoniak, so geht die grüne Farbe der Phosphomolybdänsäurelösung in Blau über, wogegen bei reinem Schweinefett entweder keine Farbenänderung oder doch nur eine sehr schwach bläuliche Färbung eintritt. Zum Vergleich führe man die Welmanssche Reaktion mit notorisch reinem Schweinefett aus.

Mit dem Schweinefett stimmen in der Zusammensetzung eine Anzahl von tierischen Fetten mehr oder minder überein, welche früher und zum Teil auch jetzt noch in der Volksmedizin zur Anwendung gelangen, z. B. Bärenfett, Schmelzp. 25 bis 30°; Menschenfett, Schmelzp. 30 bis 40°; Pferdefett, Schmelzp. 34 bis 39°; Hundefett, Schmelzp. 36 bis 40°; Hasenfett, in dem Geruch an Leinölfirnis erinnernd, Schmelzp. 24 bis 27°; Wolfsfett, Schmelzp. 24 bis 26°, Gänsefett, Schmelzp. 25 bis 35°; Dachsfett, Schmelzp. 30 bis 35° usw. Die Abweichungen, welche diese Fette bezüglich der Konsistenz, des Schmelzpunktes und der Hüblschen Jodzahl vom Schweinefett zeigen, werden meist durch einen etwas größeren Gehalt an Triolein und vielleicht auch an Trilinolein bedingt. Die kleinen Unterschiede in der Farbe, in dem Geruche und in dem Geschmacke rühren meist von kleinen Beimengungen anderer Glyceride her.

Klauenfett, *Oleum pedum tauri*, Klauenöl, welches aus frischen Ochsen- oder Hammelklauen durch Ausschmelzen in gelinder Wärme oder durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird, ist ein weißliches oder blaßgelbes, geruch- und geschmackloses Öl vom spez. Gew. 0,914 bis 0,916. Dasselbe scheidet selbst in der Kälte nur wenig feste Fette ab, verdickt sich sehr langsam und zeigt geringe Neigung zum Ranzigwerden. Wegen dieser Eigenschaften dient es zu kosmetischen Zwecken, sowie zum Schmieren von Uhren und feineren Maschinen.

Von etwas festerer Konsistenz als das Klauenöl ist das ebenfalls zum Schmieren von Maschinen verwendete Knochenöl, welches aus den Knochen durch Auskochen mit Wasser oder durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wird.

Lebertran.

Syn.: *Oleum jecoris aselli.*

Der arzneilich angewendete Lebertran ist meist das flüssige Fett der frischen Leber des Dorsches, *Gadus Morrhua L.*, welcher in ungeheurer Anzahl die Tiefen der nordischen Meere bewohnt und zur Laichzeit die Küsten der Lofoteninseln, Norwegens, Neufundlands usw. besucht. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* kann als Lebertran auch das flüssige Fett der Leber von

Gadus callarias und *Gadus aeglefinus* verwendet werden. Je nach der größeren oder geringeren Sorgfalt und der höheren oder niederen Temperatur, welche bei der Gewinnung des Lebertrans angewendet wird, ist die Farbe und die Beschaffenheit desselben eine verschiedene.

Der beste oder hellblanke, nur schwach gelblich gefärbte Lebertran wird aus frischen, gesunden, zuvor mit Wasser gewaschenen und alsdann zerquetschten Lebern gewonnen, indem man letztere im Dampfbade auf etwa 50°, zweckmäßig in einem mit Dampfmantel umgebenen Vakuum oder in einer Kohlensäureatmosphäre erwärmt. Nach Abscheidung dieser besten Lebertransorte werden durch allmähliches stärkeres Erwärmen und durch Auspressen dunkler gefärbte Sorten produziert, welche, entsprechend der Farbe, als gelbbrauner, braungelber und brauner Lebertran in den Handel kommen. Die schlechtesten, dunkelbraunen, übelriechenden Sorten werden durch Auskochen der Leberrückstände mit Wasser oder durch direktes Ausschmelzen der bereits in Fäulnis übergegangenen Lebern gewonnen.

Zum arzneilichen Gebrauche dient nur der gelblich, gelb oder gelblichbraun gefärbte Lebertran, welcher vor dem Versand durch Auskristallisierenlassen in der Kälte von dem größten Teile des in demselben enthaltenen Tristearins, Tripalmitins und anderer fester Glyceride befreit und durch Absetzenlassen und Filtrieren geklärt ist. Die dunkel gefärbten Transorten dienen zur Herstellung von Schmierseife, zum Einfetten des Leders, sowie in der Sämischgerberei.

Der Medizinallebertran ist eine klare, mehr oder minder gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von schwachem Fischgeruch und Geschmack, sowie sehr schwach saurer Reaktion. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,926 bis 0,928 (die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt noch Lebertran von 0,926 bis 0,931 spez. Gew. zu). Der vorwiegende Bestandteil des offizinellen Lebertrans ist Trioleïn (etwa 70 Proz.); außerdem enthält derselbe noch etwa 25 Proz. Tripalmitin, wenig Tristearin und Trimyristicin, sowie sehr geringe Mengen der Glyceride der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Gadinsäure (?), Caprinsäure, Asellinsäure: $C^{17}H^{32}O^2$, Jecorinsäure: $C^{18}H^{30}O^2$ (de Jongh, Schaper, Luck, Gautier, Mourgues u. a.) usw.[1]). Die schwach saure Reaktion des Lebertrans rührt von geringen Mengen freier Fettsäuren her. Gallenfarbstoffe und Gallensäuren sind, wie bisweilen angenommen wird, in dem Lebertrane nicht vorhanden, dagegen enthält derselbe wechselnde Mengen von Cholesterin (0,3 bis 0,6 Proz.), sowie geringe Mengen eigentümlicher, durch Schwefelsäure sich blau färbender Farbstoffe: Lipochrome (Salkowski). Endlich enthält derselbe Spuren von Jod (0,0002 bis 0,0003 Proz.), Brom, Chlor, Phosphor und Schwefel, in Gestalt organischer Verbindungen, sowie von Ammoniak, Trimethylamin, Butylamin, Amylamin und Hexylamin.

In dem roten Lebertran fanden Gautier und Mourgues 0,04 Proz. alkaloidartiger, vielleicht zur Gruppe der Ptomaine gehörender Stoffe:

---

[1]) Der nicht bei Luftabschluß dargestellte Lebertran soll nach Heyerdahl noch die Aufstoßen bewirkenden Glyceride der Therapinsäure: $C^{17}H^{26}O^2$, und der Jecoleïnsäure: $C^{19}H^{38}O^4$, enthalten (?). Letztere Säuren, ebenso die als Asellinsäure und Jecorinsäure bezeichneten Verbindungen, stehen vielleicht in Beziehung zu den Säuren, welche H. Bull aus den Glyceriden des Lofoten-Dorschlebertrans isolierte. H. Bull gewann, außer Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Myristicinsäure, 6 Proz. einer bei — 1° schmelzenden Säure $C^{16}H^{30}O^2$, welche bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Dioxypalmitinsäure: $C^{16}H^{30}(OH)^2O^2$, vom Schmelzp. 125° lieferte, Gadoleïnsäure: $C^{20}H^{38}O^2$, bei 24,5° schmelzend, bei der Oxydation mit $KMnO^4$, Dioxygadinsäure: $C^{20}H^{38}(OH)^2O^2$, vom Schmelzp. 128° liefernd, und Erucasäure: $C^{22}H^{42}O^2$.

Asellin: $C^{25}H^{32}N^4$, amorphe, in Wasser fast unlösliche Flocken von schwach basischem Charakter; Morrhuin: $C^{19}H^{27}N^3$, dickes, gelbliches, in Wasser schwer lösliches Öl von stark basischen Eigenschaften; Dihydrolutidin: $C^7H^{11}N$, leicht in Wasser lösliche, bei 199° siedende, stark basische, giftige Flüssigkeit; Morrhuinsäure: $C^9H^{13}NO^3$, ein gelbes, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches, kristallisierendes Bleisalz liefernd.

Um das Jod in dem Lebertran nachzuweisen und zu bestimmen, verseife man ihn mit Natronlauge, trockne den gebildeten Seifenleim scharf aus, verkohle ihn in einem kleinen eisernen Tiegel, unter Vermeidung von starker Glühhitze, und extrahiere alsdann das gebildete Jodnatrium mit Alkohol. Der nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand ist schließlich zum qualitativen und ev. quantitativen Nachweis des Jods zu verwenden (s. I. anorg. Tl., S. 280 u. f.).

Mischt man 1 bis 2 ccm Lebertran mit einem bis zwei Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schön violettrote Farbe an, die jedoch allmählich in ein schmutziges Rotbraun übergeht. Löst man einen Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Chloroform und fügt dann einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, so färbt sich das Gemisch beim Schütteln zunächst violettblau, dann purpurfarben, braunrot nnd schließlich tiefbraun (Lipochrom- und Cholesterinreaktion). Ein bis zwei Tropfen rauchender Salpetersäure rufen eine rote, bald blasser werdende Färbung hervor, wenn sie mit 1 bis 2 ccm Lebertran gemischt werden. Dieselbe Reaktion tritt auch ein beim Mischen von 5 Tln. Lebertran mit 1 Tl. eines erkalteten Gemisches gleicher Teile konzentrierter reiner Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser. Besprengt man mittels eines Glasstabes eine mit Lebertran getränkte Scheibe Filtrierpapier mit rauchender Salpetersäure, so macht sich an den besprengten Stellen eine schön rote Färbung bemerkbar. Fügt man zu einem abgekühlten Gemisch aus 20 Tropfen Chloroform, 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure drei Tropfen Dorschlebertran, so tritt eine intensiv blaue Färbung auf, welche nach 20 bis 40 Sekunden in ein beständiges Olivengrün übergeht. Japantran, Delphintran, Robbentran und Waltran liefern hierbei nur eine Rosafärbung, Neufundlandtran und Spermöl eine Rotbraunfärbung (Vogt). Alter Dorschlebertran gibt mit obigem Reagens (Liebermannsches Cholesterinreagens) eine schmutzig rotbraune, alsdann in Olivgrün übergehende Färbung. Auch Oliven-, Baumwollensamen-, Sesam-, Lein-, Hanf- und Maisöl geben mit dem Liebermannschen Reagens blaugrüne Färbungen (Utz).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen Lebertrans ergibt sich zunächst durch die Farbe, den Geruch, den milden Geschmack, die sehr schwach saure Reaktion, welche der damit geschüttelte, verdünnte Alkohol zeigt [gute Lebertransorten enthalten nur 0,3 bis 0,5 Proz. freie Säure, als Ölsäure berechnet (s. S. 682)] und das spez. Gew., s. oben. Auf 0° abgekühlt, scheide er keine festen Fette aus, sondern bleibe vollkommen klar.

Zum Nachweis größerer Mengen von Rüböl, Sesamöl, Baumwollensamenöl usw. kann die Prüfung auf Phytosterin (s. Schweinefett), sowie die Elaïdinprobe (s. Olivenöl) dienen, indem reiner Lebertran hierbei, selbst nach längerer Zeit, flüssig und durchsichtig bleibt, während jene Beimengungen allmählich festes Elaïdin ausscheiden und hierdurch die Fettschicht dickflüssig und undurchsichtig machen. Die Hüblsche Jodzahl schwankt bei Medizinallebertran zwischen 140 und 152 bei vierstündigem, zwischen 155 und 156 bei 18stündigem Stehen. Verseifungszahl (s. S. 683)

195 bis 197. Haifischtran hat ein spez. Gew. von 0,9187 und liefert eine Hüblsche Jodzahl von 116.

Zur Prüfung auf fremde Transorten verfährt man nach Kremel in folgender Weise: Zu 10 bis 15 Tropfen des zu untersuchenden Lebertrans, welche sich auf einem Uhrglase befinden, läßt man von der Seite drei bis fünf Tropfen rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) zufließen. Echter Lebertran färbt sich an der Einlaufstelle rot, beim Umrühren feurig rosenrot; letztere Färbung geht jedoch bald in Citronengelb über. Sejfischtran zeigt an der Einflußstelle der Salpetersäure intensiv blaue, beim Umrühren braune Färbung. Ebenso verhält sich der japanische Tran, nur treten neben den blauen Streifen auch manchmal rote auf. Robbentran färbt sich anfänglich gar nicht und wird erst nach längerer Zeit braun gefärbt.

Mittels dieser Reaktionen lassen sich Beimengungen bis zu 25 Proz. herab von obigen Tranen im echten Dorschlebertran noch erkennen.

Eisenhaltiger Lebertran, *Oleum jecoris aselli ferratum*, wird durch Auflösen von 1 Tl. ölsauren Eisens oder Eisenseife (s. dort) in 100 Tln. gelinde erwärmten Lebertrans bereitet. Auch durch Erwärmen von 1 Tl. lufttrockenen benzoesauren Eisens mit 100 Tln. Lebertran läßt sich dieses wenig haltbare Präparat darstellen. Jodlebertran ist eine Lösung von 1 Tl. Jod in 1000 Tln. Lebertran; Jodeisenlebertran, Jodella, eine Lösung von 2 Tln. Eisenjodür zu 1000 Tln. Lebertran, zu bereiten durch Lösen von 1,64 g Jod in 50 g Mandelöl, Zufügen von 1 g Eisenpulver, Verdünnen des Gemisches mit Lebertran zu 1000 g und Filtrieren nach dem Absetzen.

Lipanin wird ein Gemisch aus 94 Tln. Olivenöl und 6 Tln. freier Ölsäure, Fucol ein Auszug von gerösteten *Fucus vesiculosus* und anderen Meeresalgen mit Sesamöl genannt, Präparate, welche als Ersatz für Lebertran empfohlen werden.

Morrhuol (Gaduol) soll nach Chapoteau der wirksame Bestandteil des Lebertrans sein, welcher nach Entfernung der indifferenten fetten Öle verbleibt. Dasselbe ist ein bitterer, aromatischer, teilweise kristallinischer, wenig charakterisierter Stoff, welcher in Dosen von 0,2 g gereicht wird.

Zur Darstellung dieses Morrhuols wird Lebertran mit Alkohol von 90 Proz. extrahiert und hierauf die filtrierte alkoholische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Als Rückstand verbleibt hierbei das sogenannte Morrhuol als ein scharf und bitter schmeckendes, unangenehm riechendes Öl, welches bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil kristallinisch erstarrt. Dasselbe soll die wirksamen Bestandteile des Lebertrans, namentlich Phosphor-, Jod- und Bromverbindungen, enthalten. Brauner Lebertran soll 4,5 bis 6 Proz., heller Lebertran 2,5 bis 3 Proz. und weißer Lebertran 1,5 bis 2 Proz. dieses Morrhuols liefern. Des unangenehmen Geruchs und Geschmacks wegen wird das Morrhuol in Kapseln von 0,2 g abgegeben, deren jede rund 5,0 g Lebertran entsprechen soll.

Gewöhnlicher Tran. Nicht zu verwechseln mit dem Lebertran ist der Fischtran oder gewöhnliche Tran, *Oleum piscium*, *Oleum ceti*, welcher durch Ausschmelzen des Speckes der Haifische, der Walfische, der Pottfische, der Delphine, der Walrosse, der Seehunde und anderer Seesäugetiere gewonnen und zu den gleichen Zwecken, wie der braune Lebertran, verwendet wird. Derselbe besteht aus Triolein, Tripalmitin und Tristearin, sowie kleinen Mengen der Glyceride der Valeriansäure und anderer flüchtiger Fettsäuren. Der Fischtran ist eine braune, unangenehm ranzig riechende und schmeckende Flüssigkeit, die bei 17° ein spez. Gew. von 0,920 bis 0,930 besitzt. Bei 0° scheidet er beträchtliche Mengen fester Glyceride ab. Der Fischtran zeigt nicht die für den Lebertran charakteristischen Reaktionen.

Prüfung. Die Prüfung der Trane erstreckt sich auf die Farbe, den Geruch, das spez. Gew. und den Säuregehalt (s. S. 682). Zum Nachweis von Harzöl und Paraffinöl verseife man 5 bis 10 g Tran mit alkoholischer Kalilauge, verjage den Alkohol und löse den Rückstand in heißem Wasser. Reiner Tran gibt eine klare, harzöl- und paraffinölhaltiger Tran eine trübe, jene unverseifbaren Öle ausscheidende Seifenlösung (siehe auch Olivenöl). Die Hüblsche Jodzahl der Fischtrane (Robben- und Sejfischtran) beträgt im Mittel 127. Die Jodzahlen des Delphintrans, Meerschweintrans usw. sind noch wesentlich niedriger.

Eieröl, *Oleum ovorum.* Zur Darstellung des Eieröls wird das Eigelb zunächst so lange im Wasserbade erhitzt, bis es sich in eine bröckelige Masse verwandelt hat. Letztere wird alsdann, eingehüllt in Leinwand, durch Pressen zwischen erwärmten Platten von Öl befreit und dieses, nach dem Absetzen an einem mäßig warmen Orte, filtriert. Auch durch Extrahieren des im Dampfbade erhitzten und zerkleinerten Eigelbs mit dem zwei- bis dreifachen Volum Äther oder durch Extraktion im Soxhletschen Apparate (s. Milch) mit dem gleichen Lösungsmittel und darauffolgendes Verjagen des Äthers aus dem filtrierten Extrakte durch Verdampfen oder Abdestillieren läßt sich das Eieröl bereiten.

Das Eieröl ist ein gelbes oder rötlichgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges fettes Öl vom spez. Gew. 0,9145 bei 15^0, welches unterhalb 10^0 zu einer salbenartigen Masse erstarrt. Die Hauptmasse des Eieröls besteht aus Triolein mit wechselnden Mengen von Tripalmitin und Tristearin. Außerdem enthält dasselbe 1,5 Proz. Cholesterin, kleine Mengen von gelben Farbstoffen, von Glycerinphosphorsäure (s. S. 651), von Lecithin und vielleicht auch von Cerebrin und anderen Stoffen. Die Hüblsche Jodzahl beträgt 72 (M. Kitt).

Phosphatide. Als „Phosphatide" faßt man eine Gruppe von stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Glycerinphosphorsäure (s. S. 651) zusammen, welche sich im pflanzlichen und tierischen Organismus in großer Verbreitung finden. Die Phosphatide lösen sich in Alkohol, Äther und Chloroform; beim Kochen mit Basen oder Säuren, sowie auch durch Einwirkung von Pankreasferment (Steapsin, Lipase), werden dieselben in Glycerinphosphorsäure, Fettsäuren, Cholin und häufig ein Kohlehydrat gespalten. Der Phosphorgehalt dieser Verbindungen schwankt zwischen 2,5 und 3,84 Proz. Noch viel größeren Schwankungen ist die Menge des Kohlehydrats unterworfen, welche die Phosphatide bei der hydrolytischen Spaltung liefern (auf Glycose berechnet: 0 bis 14 Proz.). Zu den Phosphatiden zählen die als Lecithine, Protagone, Cerebroside, Jecorine usw. bezeichneten Verbindungen.

Lecithine. Als Lecithine bezeichnet man fettartige Substanzen von chemisch ähnlichen Eigenschaften, welche im Gehirn, in den Nerven, in den Blutkörperchen, im Eigelb, in der Milch, in den Fetten und besonders sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich in den Samen, vorkommen. Mit Säuren oder mit Basen gekocht, zerfallen die Lecithine in Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure), in Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\begin{cases}O\,.\,H^2PO^3\\(OH)^2\end{cases}$, und in Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (s. dort).

Das am häufigsten, namentlich im Eigelb, in den Pflanzensamen und Pflanzenkeimlingen (0,5 bis 2 Proz.), vorkommende Lecithin scheint das Ölsäure-Palmitinsäure-Lecithin:

$$C^3H^5\begin{cases}O\,.\,C^{18}H^{33}O\\O\,.\,C^{16}H^{31}O\\O\,.\,PO\begin{cases}OH\\O\,.\,C^5H^{13}N\,.\,OH\end{cases}\end{cases}$$

zu sein. Dieses typische Lecithin findet sich jedoch meist in fester Verbindung mit wechselnden Mengen von Kohlehydraten. Letzteres ist besonders bei den pflanzlichen Lecithinen (aus Sojabohnen, Lupinen, Wicken usw. dargestellt) der Fall. Häufig scheinen die Lecithine auch noch in Verbindung mit Eiweißstoffen aufzutreten, jedoch sind letztere Verbindungen sehr labiler Natur, da dieselben bereits durch kochenden Alkohol zerlegt werden. Das Lecithin bildet eine wachsähnliche, in Alkohol, Äther und Chloroform lösliche Masse, welche sich mit Basen und mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt. In viel Wasser lösen sich die Lecithine zu trüben, opalisierenden Flüssigkeiten. In alkoholischer Lösung werden dieselben durch Cadmium- und Platinchlorid gefällt. Die Lecithine sind gewöhnlich rechtsdrehend. Durch sechsstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 100° gehen dieselben in inaktives, racemisches Lecithin über, aus welchem durch Steapsin Links-Lecithin erhalten wird, während die Rechtskomponente dabei eine Spaltung in d-Glycerinphosphorsäure, Cholin und Fettsäuren erleidet.

Zur Darstellung des arzneilich angewendeten Lecithins dient meist das Eigelb: Ovolecithin, oder die Samen der Lupinen, die Sojabohnen usw.: Pflanzenlecithin. Ersteres enthält 3,7, letzteres 2,5 bis 3 Proz. Phosphor.

Ovolecithin (Lecithol). Um das Lecithin aus Eigelb zu gewinnen, kocht man dasselbe dreimal je mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol am Rückflußkühler je zwei Stunden lang und kühlt alsdann die filtrierten Auszüge längere Zeit auf 0° ab (A). Nach dem Abfiltrieren des Ausgeschiedenen entfernt man den Alkohol durch Abdestillieren, löst den Rückstand in wenig Äther oder Chloroform und fällt aus der zuvor filtrierten Lösung das Lecithin durch Aceton vollständig aus. Der hierdurch erhaltene Niederschlag ist durch Auswaschen bzw. Auskneten mit Aceton von noch beigemengtem Fett und Farbstoff zu befreien und schließlich im Vakuum zu trocknen (Ausbeute 5 bis 6 Proz.).

Reinlecithin. In noch reinerem Zustande wird das Lecithin erhalten, wenn man obige Lösung (A) mit alkoholischer Cadmiumchloridlösung (4 g $CdCl^2$ auf 200 g Eidotter) fällt, den weißen, kristallinischen Niederschlag nach einigen Stunden absaugt, mit Alkohol von 96 Proz. auswäscht und im lufttrockenen Zustande dann noch mit Äther extrahiert. Der Niederschlag wird hierauf mit der achtfachen Menge Alkohol von 80 Proz. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in das Gemisch Ammoniumcarbonat (etwa 2,5 g) in konzentrierter Lösung langsam eingetragen, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert und frei von Cadmium ist. Alsdann wird heiß filtriert und das Filtrat langsam auf $-10°$ abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen wird dekantiert, das Ausgeschiedene mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in wenig Chloroform gelöst und aus dieser Lösung das Lecithin mit Aceton ausgefällt (Ausbeute 6 bis 7 g). Aus dem Alkohol, welcher von dem durch Abkühlen ausgeschiedenen Lecithin getrennt ist, lassen sich noch 2 bis 3 g Lecithin gewinnen, indem man den Alkohol abdestilliert, den Rückstand mit Chloroform schüttelt und diese Chloroformlösung, nach dem Waschen mit Wasser, mit Aceton fällt (Bergell).

Pflanzenlecithin (Lecithan). Zur Darstellung des Pflanzenlecithins werden die zermahlenen Materialien zunächst mit Äther entfettet, das fettfreie Pulver dann mit absolutem Alkohol ausgekocht und diese Auszüge hierauf auf Lecithin verarbeitet (s. Ovolecithin).

Die Handelslecithine bilden salbenartige, gelbbraun gefärbte Massen von fettartigem Geruche, welche sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Für die Wertschätzung dieser Präparate kommen die Farbe, der

Geruch (letzterer sei nicht ranzig), die Löslichkeit und der Phosphorgehalt (unter Anwendung von etwa 0,5 g zu ermitteln, s. unten) in Betracht.

Jodlecithin, durch Einwirkung von Chlorjod auf Lecithin dargestellt, bildet eine weiche, rotbraune, 20 Proz. J enthaltende Masse, die in Alkohol und Äther löslich ist. Bromlecithin, durch Einwirkung von Brom auf Lecithin in Chloroformlösung dargestellt, bildet eine fast farblose, etwa 30 Proz. Br enthaltende, wachsartige Masse (J. D. Riedel). Phosphorlecithin ist ein Gemisch aus Lecithin und Glycerinphosphat.

Zur quantitativen Bestimmung der Lecithine in den Pflanzensamen kann man 15 bis 20 g des fein gepulverten und zuvor sorgfältig getrockneten Materials 12 Stunden lang im Soxhletschen Apparate mit absolutem Alkohol extrahieren, den Auszug dann verdunsten und den Rückstand mit Soda und Salpeter (s. S. 15) schmelzen (A. Juckenack). Oder man kann 15 bis 20 g des fein gepulverten und sorgfältig getrockneten Materials zunächst mit wasserfreiem Äther im Soxhletschen Apparate (s. Milch) erschöpfen und dann das extrahierte Material noch zweimal je eine Stunde mit 100 bis 120 ccm absolutem Alkohol auskochen. Die so gewonnenen beiden Auszüge sind alsdann zu verdunsten und der Rückstand je mit Soda und Salpeter zu schmelzen (E. Schulze). In der wässerigen Lösung der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Schmelze ist alsdann, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, die Menge der Phosphorsäure mit Hilfe der Molybdänmethode (s. I. anorg. Tl., S. 372) zu bestimmen und auf Phosphor zu berechnen. Bei dem schwankenden Phosphorgehalt der Lecithine (s. oben) ist die Berechnung des ermittelten Phosphorgehalts auf Lecithin: $P^2O^5 = 2\,C^{42}H^{84}NPO^9$, nicht zu empfehlen.

Der Gehalt an Lecithin bzw. an Lecithinphosphorsäure dient auch zur Schätzung des Eigelbgehaltes der Eiernudeln, Teigwaren usw. Zu diesem Zwecke werden nach A. Juckenack 35 g der möglichst fein gepulverten Untersuchungsmaterialien 12 Stunden lang im Soxhletschen Apparate mit absolutem Alkohol extrahiert, und wird in dieser Lösung dann der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt (s. oben). Feines Weizenmehl enthält 0,0225 Proz. P^2O^5 als Lecithinphosphorsäure, Mehl, welches auf 500 g ein Ei enthält: 0,0513, bei zwei Eiern 0,0786, bei drei Eiern 0,1044 Proz. P^2O^5 als Lecithinphosphorsäure.

Jecorin wird ein schwefelhaltiges Phosphatid genannt, welches sich in der Leber des Pferdes, Hundes, Kaninchens, Delphins usw., sowie in der Rindermilz, dem Pferdeblut und Muskelfleisch findet. Dasselbe liefert bei der Hydrolyse, außer den Spaltungsprodukten des Lecithins, 14 Proz. Glykose. Hygroskopische, erdige Masse, die in Wasser schleimig aufquillt und durch Kupferacetat, Silbernitrat und Salzlösungen gefällt wird.

Feste pflanzliche Fette.

Kakaoöl.

Syn.: *Oleum cacao*, *Butyrum cacao*, Kakaobutter, Kakaotalg.

Das Kakaoöl findet sich in einer Quantität von etwa 50 Proz. in den Kotyledonen der Kakaosamen, den Samen von *Theobroma cacao*, vor.

Um dasselbe zu gewinnen, zerreibt man die durch Rösten von den Schalen befreiten Kakaosamen in einem auf 70 bis 80° erwärmten eisernen Mörser zu einer gleichmäßigen, breiartigen Masse, fügt dieser alsdann $^1/_{10}$ ihres Gewichtes heißes Wasser zu und preßt sie hierauf in einem dichten leinenen Tuche zwischen erwärmten Platten. Das so gewonnene Kakaoöl ist, nach dem Absetzen in der Wärme, durch ein trockenes Filter bei etwa

40° zu filtrieren. Das Kakaoöl bildet eine gelblichweiße, harte Masse, welche in dem Geruche und in geringem Maße auch in dem Geschmacke an den Kakao erinnert. Dasselbe schmilzt bei 32 bis 33,5° und besitzt ein spez. Gew. bei 15° von 0,960 bis 0,970, bei 100° 0,890 bis 0,892 (Wasser von 100° = 1) oder 0,857 bis 0,859 (Wasser von 15° = 1). Bei 10 bis 12° ist es so spröde, daß es beim Daraufschlagen zerspringt. Das Kakaoöl löst sich in 3 Tln. Äther, etwa 100 Tln. absolutem Alkohol und in 2 Tln. Petroleumbenzin vollständig auf; aus letzterer Lösung scheidet es sich jedoch beim Stehen größtenteils wieder aus.

Außer Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, und zwar nach Klimont Oleodistearin und Oleodipalmitin, enthält das Kakaoöl auch Glyceride der Laurinsäure und Arachinsäure (Gössmann, Specht, Kingzett, Traub, Graf u. a.); ein Glycerid der Theobromsäure: $C^{64}H^{128}O^2$, ist in dem Kakaoöl nach Traub und Graf nicht vorhanden. Glyceride flüchtiger Fettsäuren (der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure) kommen in dem Kakaoöl nur in sehr geringer Menge vor, und mag hiermit wohl die große Haltbarkeit und die geringe Neigung desselben zum Ranzigwerden zusammenhängen, der es seine Anwendung zur Herstellung von Suppositorien, feinen Salben, Pomaden usw. verdankt. Aus den unverseifbaren Anteilen des Kakaoöls isolierten Matthes und Rohdich Amyrilen: $C^{30}H^{48}$ (Schmelzpunkt 133,5°), sowie Phytosterine vom Schmelzp. 139 und 162,5°.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kakaoöls charakterisiert sich durch die Farbe, die feste Konsistenz, den milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, sowie durch den Schmelzp. 32 bis 33,5° (über dessen Bestimmung s. unter Wachs). Es löse sich in 3 Tln. Äther und scheide diese Lösung, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, bei 11 bis 12° nichts aus — Talg usw. —. 1 g frischen Kakaoöls erfordert zur Neutralisation (s. S. 682 u. 722) nur 0,1 bis 0,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. Die Hüblsche Jodzahl des Kakaoöls beträgt 34 bis 38.

Bestimmung des Kakaoöls in der Kakaomasse und in der Schokolade. Die Qualität und die Quantität des in der Kakaomasse usw. enthaltenen Fettes gibt unter Umständen ein Mittel an die Hand, eine Verfälschung derselben mit Talg oder anderen fremden Fetten zu entdecken. Zu diesem Zwecke extrahiere man 5 g gepulverter Kakaomasse oder 10 g gepulverter Schokolade im Soxhletschen Extraktionsapparate (s. Milch) drei bis vier Stunden lang mit Äther, destilliere von dem Auszuge den Äther ab, trockne den Rückstand bei 100° und wäge ihn nach dem Erkalten. Gute Kakaomasse enthält 48 bis 50 Proz., gute Schokolade, aus gleichen Teilen Kakaomasse und Zucker bestehend, 23 bis 25 Proz., sogenannte entölte Kakaomasse 20 bis 25 Proz. Kakaoöl, welches die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften besitzt. Beimengungen von Talg, Fett usw. würden letztere mehr oder minder modifizieren. Über die Prüfung des auf diese Weise gewonnenen Kakaoöls auf Sesamöl vgl. Olivenöl. Minderwertige Schokoladen erhalten zur Bindung des hohen Zuckergehalts häufig einen Zusatz von Kakaoöl.

Muskatnußöl (Muskatbutter).

Syn.: *Oleum myristicae, Oleum nucistae expressum, Butyrum nucistae.*

Das Muskatnußöl kommt in einer Menge von etwa 25 bis 30 Proz. in den Muskatnüssen, den Samen von *Myristica fragrans* (*M. moschata*), vor und wird aus denselben teils in Ostindien und auf den Bandainseln, teils in Deutschland durch Auspressen, unter Anwendung von Wärme und von starkem Druck, gewonnen. Das im Vaterlande der Muskatnuß gewonnene Muskatöl

kommt in länglichen, viereckigen Stücken, die in Bast oder Pisangblätter eingewickelt sind, in den Handel. Das Muskatnußöl bildet eine orangerote oder rotbraune, gelblichweiße oder rot marmorierte Masse von der Konsistenz etwa des Talges. Es besitzt den Geruch und den Geschmack der Muskatnüsse. Es schmilzt je nach der Bereitungsweise zwischen 40 und 52° und besitzt ein spez. Gew. von 0,945 bis 0,995 bei 15°.

Den Hauptbestandteil (75 Proz.) des Muskatnußöls macht das Glycerid der Myristinsäure (s. S. 677) aus; außerdem enthält es freie Myristinsäure, Glycerinäther der Cerotinsäure, Palmitinsäure, Linolensäure und Ölsäure, 6 bis 12 Proz. ätherisches Öl, sowie wechselnde Mengen eines rotbraunen, in Alkohol löslichen Farbstoffes (Plaifair). Power und Salvay isolierten ferner aus Muskatnußöl Myristicin (s. dort), Phytosterin und ein zähes Öl: $C^{18}H^{22}O^5$. Der nach dem Erkalten filtrierte alkoholische Auszug des Muskatnußöls (1 : 10) färbt sich auf Zusatz von Ammoniak stark rotgelb, auf Zusatz von Eisenchlorid grünbraun. Wird das Muskatnußöl mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich letztere schön rot.

Das Muskatnußöl findet gemengt mit Wachs und Provenceröl als *Ceratum myristicae* arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Muskatnußöls ergibt sich außer durch das Äußere, den Geruch und den Schmelzp.: nach *Pharm. germ. Ed. IV.* 45 bis 51°, durch die vollständige Löslichkeit in 4 Tln. Äther. Muskatnußöl liefert als Hüblsche Jodzahl 36 bis 56 (E. Dieterich).

Die Kerne von *Myristica fatua*, die langen Muskatnüsse, liefern ein Fett, welches dem aus den echten Muskatnüssen gewonnenen gleicht. Auch das aus den Früchten von *Myristica officinalis s. bicuhyba* gewonnene Bicuhybafett oder der Becuibalsam ist der Muskatbutter ähnlich (Nördlinger, Stutzer). Dasselbe gilt von dem aus den Früchten von *Myristica otaba* dargestellten Otabafett (Uricoechea). Das Bicuhybafett schmilzt bei 43°; es besteht im wesentlichen aus den Glyceriden der Myristinsäure und Ölsäure; in geringer Menge enthält es Harze, freie Myristinsäure und wenig ätherischen Öls.

Das Fett von *Myristica surinamensis* schmilzt bei 47°; es enthält als wesentliche Bestandteile Trimyristin, freie Myristinsäure und kleine Mengen amorpher Substanzen; es besitzt nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch (Reimer, Will).

Japantalg.

Syn.: *Cera japonica*, japanisches Wachs, vegetabilisches Wachs.

Der Japantalg wird durch Auskochen und Auspressen der harten Früchte des in Japan heimischen Wachsbaumes *Rhus succedana* und *Rhus vernicifera* zunächst als eine bläulichgrüne Masse gewonnen, welche durch Behandlung mit verdünnter Ätzlauge und durch Bleichen an der Sonne alsdann entfärbt wird. Derselbe kommt gewöhnlich in gelblichweißen, plankonvexen, runden, 10 bis 15 cm im Durchmesser haltenden, spröden Kuchen im Handel vor, welche mit einem zarten, weißen Reife bedeckt sind. Der Japantalg besitzt einen schwachen, wachsartigen Geruch und meist einen etwas ranzigen Geschmack. Er schmilzt bei 52 bis 55° und besitzt ein spez. Gew. von 0,980 bis 1,007 bei 15°. Gelagerter Japantalg hat ein etwas höheres spez. Gew. als frisch geschmolzener. Derselbe besteht nahezu aus reinem Tripalmitin, dem geringe Mengen von Glyceriden der Japansäure (s. S. 533) und anderer Säuren beigemengt sind (Sthamer, Buri, A. Meyer, Schaal u. a.).

Ätzlauge verseift den Japantalg mit großer Leichtigkeit; gesättigte Borax- und Sodalösungen, sowie Salmiakgeist liefern unter teilweiser Ver-

seifung gallert- oder emulsionsartige Mischungen, wenn sie damit gekocht oder während einiger Stunden damit im Wasserbade erwärmt werden. Hüblsche Jodzahl 10 bis 14; Verseifungszahl 215 bis 225.

Der Japantalg findet an Stelle von Bienenwachs Verwendung.

Von *Rhus chinensis*, einer in China heimischen Sumachart, scheint der nämliche Talg gewonnen zu werden.

Der **Myricatalg** oder das **Myrtenwachs** wird durch Auskochen der Beeren der in Nordamerika heimischen *Myrica cerifera*, sowie anderer Myricaarten als eine blaßgrüne, spröde, gewürzhaft riechende und schmeckende Masse gewonnen. Derselbe schmilzt bei 47 bis 49° und besitzt ein spez. Gew. von 1,00 bis 1,01. Der Myricatalg besteht nach Moore zu vier Fünfteln aus freier Palmitinsäure und wenig Laurinsäure, sowie zu einem Fünftel aus Tripalmitin. Nach G. Schneider enthält der Myricatalg 70 Proz. Tripalmitin, 8 Proz. Trimyristin, 8 Proz. Trilaurin, 4 Proz. freier Laurinsäure, 0,4 Proz. eines bei 72° schmelzenden Lactons: $C^{56}H^{110}O^2$, 0,1 Proz. eines bei 65° schmelzenden Lactons: $C^{36}H^{70}O^2$, sowie Spuren von cholesterinartigen Stoffen und Wachsalkoholen.

Der **Pineytalg** oder **Vateriatalg,** das Fett der Beeren von *Vateria indica*, eines auf Malakka wachsenden Baumes, besteht nach G. Dal Sie aus einem Gemenge von 75 Proz. Palmitinsäure und 22,8 Proz. Ölsäure. Glycerin und Glyceride sind nicht in demselben vorhanden. Er schmilzt bei 38 bis 40°. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,915.

Der **Mafurratalg** wird aus den Samen einer in Mosambik heimischen Pflanze gewonnen. Er bildet eine gelbliche, ähnlich wie Kakaobutter riechende, schwieriger als Rindertalg schmelzende Masse, welche aus Tripalmitin und Trioleïn besteht (Pimentel, Bouis).

Rambutantalg wird auf Malakka und den Sundainseln aus den Früchten von *Nephelium lappaceum* als eine bei 65° schmelzende Masse gewonnen. Derselbe enthält neben wenig Trioleïn fast nur Triarachin, das Glycerid der Arachinsäure (Oudemans).

Tinkawantalg (Tenkawangfett, Borneotalg) ist das Fett der Früchte mehrerer, in Ostindien heimischer, baumartiger Hopeaarten. Derselbe enthält 20 Proz. Trioleïn, 79 Proz. Tristearin und wenig Tripalmitin. Er fängt bei 35° an zu schmelzen und ist bei 42° flüssig. (Oudemans, Geitel). Nach Klimont enthält der Borneotalg Oleodipalmitin, nach O. Sachs 12 bis 22 Proz. freie Fettsäuren.

Virolatalg, durch Auskochen der Früchte des in Westindien heimischen Baumes *Myristica sebifera* gewonnen, ist ein gelbliches, bei 45 bis 50° schmelzendes Fett vom spez. Gew. 0,995 bei 15°. Der Virolatalg besteht aus Trimyristin, Trioleïn und freien Fettsäuren (Bonastre, Benedikt).

Das **Talgbaumfett** (chinesischer Pflanzentalg) wird besonders in China aus den zerkleinerten und erwärmten Samen von *Stillingia sebifera* gewonnen. Es ist ein grünlichweißes oder weißes, talgartiges, bei 37 bis 44° schmelzendes Fett vom spez. Gew. 0,915 bis 0,918 bei 15°. Dasselbe enthält Tripalmitin und Trioleïn, bzw. Oleodipalmitin (Klimont). Häufig besteht der chinesische Pflanzentalg aus einem Gemisch mehrerer Pflanzenfette verschiedenen Ursprungs (Maskelyne, de Negri, Hobein).

Vegetabilischer Talg (Goabutter, Kokumöl) ist das Fett der Früchte von *Brindonica indica*, welches in Südamerika und in Ostindien gewonnen wird. Ein weißes oder graugelbes, bei 42 bis 45° schmelzendes Fett, welches die Glyceride der Stearinsäure, Myristinsäure und Ölsäure, sowie besonders

Oleodistearin und auch freie Fettsäuren enthält (Bouis, Pimentel, Klimont).

Dikafett, der Samen von *Mangifera gabonensis*, eines westafrikanischen Baumes, schmilzt bei 32 bis 34°. Enthält Glyceride der Laurinsäure und Myristinsäure (Oudemans).

Seifenbaumfett, der Samen von *Sapindus laurifolius*, eines in Indien und Westindien heimischen Baumes, ist salbenartig (Schaedler). Die gleiche Konsistenz besitzt das in Brasilien, Guayana usw. aus den Samen von *Carapa guianensis* gewonnene Carapafett.

Makassaröl, zu etwa 50 Proz. in den Samen von *Schleichera trijuga*, eines in Ostindien heimischen Baumes der Familie der Sapindaceae, enthalten. Dasselbe ist von hellgelber Farbe und von der Konsistenz weicher Butter. Es enthält die Glyceride der Essigsäure, Ölsäure (70 Proz.), Palmitinsäure und Arachinsäure (25 Proz.), sowie geringe Mengen von freiem Cyanwasserstoff (Thümmel, Kwasnik).

Vorstehende Pflanzenfette, besonders Myrica-, Piney-, Mafurra-, Virolatalg, sowie das Talgbaumfett und der vegetabilische Talg, deren chemische Kenntnis noch viel zu wünschen übrig läßt, dienen zur Fabrikation von Kerzen und Seifen.

Das **Kokosfett** oder das **Kokosnußöl,** *Oleum cocois*, wird durch Auspressen oder Auskochen der Samenkerne der in den Tropen heimischen Kokospalme, *Cocos nucifera*, und zwar teilweise an Ort und Stelle, teilweise in Europa (Copra), gewonnen. Dasselbe bildet eine weiße, salbenartige Masse, welche im frischen Zustande einen angenehmen Geruch besitzt, jedoch bei der Aufbewahrung leicht ranzig wird. Es schmilzt bei 25 bis 30°. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15° 0,925 bis 0,928; bei 100° 0,865 bis 0,870 (Wasser von 15° = 1) oder 0,903 bis 0,907 (Wasser von 100° = 1). Das Kokosfett besteht aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure (Bromeis, Fehling, Oudemans, Goergey u. a.). Die Verseifungszahl des Kokosfettes beträgt 255 bis 265; die Reichert-Meisslsche Zahl 6,8 bis 7,7; die Hüblsche Jodzahl 8,5 bis 9,5.

Das Kokosfett findet besonders zur Darstellung von Seifen und von Kokosnußbutter Verwendung. Über den Nachweis des Kokosfettes in der Butter s. S. 693.

Als Kokosnußbutter wird ein aus dem Kokosfett dargestelltes, sehr haltbares Speisefett verwendet. Letzteres besitzt hart-schmalzartige Konsistenz und zeigt milden Geschmack und Geruch. Die Bereitung derselben aus dem Kokosfett wird geheim gehalten. Die Kokosnußbutter enthält nur Spuren von Wasser und Mineralbestandteilen. Sie besitze keinen ranzigen Geruch und Geschmack.

Das **Arecanußfett** bildet, durch Petroleumäther aus dem Samen von *Areca Catechu* extrahiert, eine gelblich-weiße, fast geruchlose, bei 37 bis 38° schmelzende Masse. Dasselbe enthält 45 Proz. Laurostearin, 20 Proz. Trimyristin, 20 Proz. Tripalmitin, 12 Proz. Trioleïn und kleine Mengen von Stearinsäure und Caprinsäureglycerid (Rathje).

Das **Palmfett,** *Oleum palmae*, wird durch Auskochen und Auspressen der Früchte: Palmöl, und der Samenkerne: Palmkernöl, einer in Guinea heimischen und in anderen tropischen Ländern kultivierten Palme, *Elaëis guineensis*, gewonnen. Das Palmöl wird in der Heimat der Ölpalme, das Palmkernöl dagegen in europäischen Fabriken gewonnen. Im frischen Zustande ist das Palmöl eine orangegelbe, salbenartige Masse von mildem

Geschmack und angenehm veilchenartigem Geruch. Frisch schmilzt es bei 27 bis 30°; im ranzigen Zustande, in welchen es sehr bald übergeht, zwischen 30 bis 40°. Dasselbe enthält als wesentlichsten Bestandteil Tripalmitin, ferner finden sich darin Trioleïn, freie Palmitinsäure, freie Ölsäure, Glycerin, die Glyceride der Myristin-, Laurin-, Caprin-, Capryl- und Capronsäure, sowie ein rotgelber, durch Erhitzen auf 240° zerstörbarer Farbstoff (Oudemans).

Das **Palmkernöl** bildet je nach der Gewinnungsweise eine gelbliche oder weiße, salbenartige Masse, welche bei 25 bis 30° schmilzt. Die Bestandteile desselben scheinen, abgesehen von dem fehlenden rotgelben Farbstoff, ähnliche zu sein wie die des Palmöls, jedoch ist die Menge der ungesättigten Glyceride, wie aus der niedrigen Jodzahl hervorgeht, eine viel geringere.

Das Palmfett dient als Material zur Seifengewinnung. Die Hüblsche Jodzahl des Palmöls beträgt 50 bis 54, die des Palmkernöls 10 bis 18.

Zu den pflanzlichen Fetten gehören ferner die Talgarten, welche aus den Samen verschiedener, in Afrika und Ostindien heimischer Bassiaarten, wie *Bassia Parkii, B. butyracea, B. latifolia, B. longifolia* usw., gewonnen werden. Es sind dies die als Galam-, Bambuc-, Shea-, Ilipe-, Mahwah-, Bambarabutter, ferner die als Bassiaöl bezeichneten, zum Teil technisch verwendeten Pflanzenfette. Dieselben schmelzen gegen 30° und bestehen im wesentlichen aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure in wechselnden Mengenverhältnissen. Ähnliches gilt von dem Niamfett der Kerne von *Lophira alata*.

Lorbeerfett.

Syn.: *Oleum Lauri expressum, Oleum laurinum,* Lorbeeröl, Loröl.

Das Lorbeerfett wird durch Auspressen der erwärmten Früchte von *Laurus nobilis*, namentlich in Norditalien und in Griechenland gewonnen. Es bildet ein salbenartiges, körniges, grünes Fett von stark aromatischem Geruch und bitterem, balsamischem Geschmack. Dasselbe enthält als Hauptbestandteil das Glycerid der Laurinsäure, das Laurostearin oder Laurin (siehe S. 677); ferner finden sich darin Trioleïn, Tripalmitin, Tristearin, Trimyristin (Marsson, Staub), ätherisches Öl, Lorbeercampher: $C^{22}H^{30}O^3$ (Delffs), und Chlorophyll. Die unverseifbaren Anteile des Lorbeerfettes enthalten Lauran: $C^{20}H^{42}$ (s. S. 100), Phytosterin, Melissylalkohol und einen gelbbraunen, aromatisch riechenden, öligen Stoff (Matthes, Sander).

Das Lorbeeröl dient als äußerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lorbeeröls ergibt sich zunächst durch das Äußere, die Farbe, den Geruch und den Geschmack. Beim Schütteln mit Wasser gebe es an dieses keinen Farbstoff ab, ebenso werde es beim Vermischen mit Salmiakgeist nicht merklich in der Farbe verändert: Kupfer, Curcuma —. In Äther löse es sich vollständig auf, ohne daß sich ein gelbliches oder blaues Pulver abscheidet: Curcuma, Indigo —. Die Hüblsche Jodzahl beträgt 82.

Das sogenannte künstliche Lorbeeröl, welches durch Digestion grüner Pflanzenteile und gepulverter Lorbeeren mit einem Gemische aus Talg, Baumöl und Fett dargestellt wird, zeigt andere Konsistenz, andere Farbe und anderen Geruch und Geschmack, als das echte Lorbeeröl.

Flüssige Pflanzenfette, fette Öle.

Als fette Öle bezeichnet man diejenigen Fette, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Nach ihrer chemischen Natur und

besonders nach ihrem Verhalten an der Luft teilt man dieselben ein in nicht trocknende und in trocknende oder verharzende fette Öle (vgl. S. 680). Die nicht trocknenden fetten Öle enthalten im wesentlichen Triolein, neben kleinen Mengen von Tristearin und Tripalmitin; die trocknenden oder verharzenden Öle bestehen dagegen der Hauptmasse nach aus den Glyceriden wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Linolsäure, der Linolensäure, der Ricinusölsäure usw., die sich an der Luft leicht oxydieren und infolgedessen erhärten.

Die fetten Öle pflanzlichen Ursprungs scheinen sämtlich kleine Mengen von Phytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$ (s. S. 681), zu enthalten.

Allgemeine Untersuchungsmethoden der fetten Öle.

Bei der Prüfung der fetten Öle pflegt man, abgesehen von den speziellen, bei den einzelnen Ölen erörterten Reaktionen, folgende Merkmale ins Auge zu fassen: Äußeres, Farbe, Geruch, Geschmack, spez. Gew., Temperatur der beginnenden Erstarrung, Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen freien Fettsäuren, Säuregehalt (s. Olivenöl), Gehalt an Harzöl und Paraffinöl (s. Olivenöl) und Gehalt an freien Mineralsäuren (s. S. 685.)

Sehr gute Anhaltspunkte für die Reinheit der fetten Öle liefert in vielen Fällen die Bestimmung der „Jodzahl" nach dem Verfahren von Hübl.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf die fetten Öle ein, dagegen werden die in demselben enthaltenen ungesättigten Säuren und deren Glyceride sehr leicht in Chlorjodadditionsprodukte verwandelt, wenn man auf die Öle gleichzeitig eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid einwirken läßt. Die Jodmenge, welche hierbei die verschiedenen fetten Öle addieren, ist in Rücksicht auf ihre verschiedene Zusammensetzung eine sehr verschiedene, indem die eigentlichen Fettsäuren, bzw. deren Glyceride kein Jod, die Glieder der Ölsäurereihe 2 Atome, die Glieder der Sorbinsäurereihe (Linolsäure usw.) 4 Atome Jod durch Addition aufzunehmen imstande sind. Je nach dem Mischungsverhältnis, in welchem diese Säuren als Glyceride in den einzelnen fetten Ölen enthalten sind, wird naturgemäß die von denselben aufnehmbare Jodmenge eine verschiedene sein. Da diese Mischungsverhältnisse jedoch in ein und demselben Öle ziemlich konstant sind, so ist auch die von ein und demselben Öle, z. B. vom Mandelöl oder vom Olivenöl, aufgenommene Jodmenge, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen eine konstante. Die „Jodzahl" kann daher zur Identifizierung und zur Kontrolle der Reinheit eines Öles in vielen Fällen Verwendung finden.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen sind an Lösungen erforderlich:

1. Eine Lösung von 25 g Jod in 500 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. (I).

2. Eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. (II). Beide Lösungen sind gesondert aufzubewahren. Der Titer an Jod ist in der Weise festzustellen, daß man in einen Erlenmeyerschen Kolben von etwa 750 ccm Inhalt 20 ccm Chloroform, 25 ccm Jodlösung (I) und 25 ccm Quecksilberchloridlösung (II) bringt, diese Mischung gut verschlossen 4 bzw. 18 Stunden stehen läßt und hierauf den Gehalt an Jod unter den nachstehenden, bei der Prüfung des betreffenden Öls einzuhaltenden Bedingungen mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,0127 g Jod) feststellt. Diese Einstellung ist gleichzeitig mit der Ausführung der eigentlichen Bestimmung vorzunehmen.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man von trocknenden Ölen und Tranen 0,10 bis 0,20 g, von nicht trocknenden Ölen 0,4 bis 0,5 g[1]), von festen Fetten 0,8 bis 1 g (je genau gewogen) in einen am besten mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerschen Kolben von etwa 750 ccm Inhalt, löst die gewogene Öl- oder Fettmenge in 20 ccm Chloroform, fügt je 25 ccm Jodlösung (I) und Quecksilberchloridlösung (II) zu und läßt die klare Mischung vier Stunden lang, geschützt vor Licht, bei 15 bis 18° stehen. Bei Leinöl, Mohnöl und anderen trocknenden Ölen, sowie auch bei Lebertran, lasse man das Gemisch 18 Stunden lang stehen. Die zugefügte Menge der Jodlösung muß so groß sein, daß die Mischung nach 4- bzw. 18stündigem Stehen noch intensiv braun gefärbt ist. Bei Einhaltung obiger Bedingungen wird dies stets der Fall sein (anderenfalls würde die Bestimmung, unter Anwendung einer etwas geringeren Öl- oder Fettmenge, zu wiederholen sein). Zur Ermittelung des nicht gebundenen Jods fügt man hierauf zu der Mischung 15 ccm wässeriger Jodkaliumlösung (1 : 5) und 100 ccm Wasser und läßt unter tüchtigem Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat zufließen, bis das Chloroform und die wässerige Schicht nur noch wenig gefärbt erscheinen. Sodann setzt man etwas frisch bereitete, filtrierte Stärkelösung (1 : 500) zu und titriert unter tüchtigem Umschwenken (tropfenweise) bis zur Entfärbung. Sollte wider Erwarten nach dem Zusatz der Jodkaliumlösung und des Wassers eine Ausscheidung von Quecksilberjodid eintreten, so ist zur Lösung des letzteren, vor der Titration mit Natriumthiosulfatlösung, noch etwas Jodkalium zuzusetzen. Unmittelbar vor oder nach obiger Bestimmung ist der Titer der Jodmischung, wie schon oben

Jodzahlen der fetten Öle[2]).

Name des Öles	Angewendete Menge der Jodmischung	Jodzahl	Name des Öles	Angewendete Menge der Jodmischung	Jodzahl
Aprikosenkernöl . .	50 ccm	98 bis 104	Mandelöl	50 ccm	96 bis 99
Arachisöl		94 „ 100	Mohnöl[3])		135 „ 145
Baumwollensamenöl		103 „ 106	Olivenöl (gebleicht) .		77 „ 79
Bucheckernöl . . .		103 „ 109	Pfirsichkernöl . . .		98 „ 100
Crotonöl		102 „ 104	Provenceröl		80 „ 84
Hanföl[3])		142 „ 152	Ricinusöl		84 „ 86
Knochenöl		66 „ 70	Rüböl		100 „ 106
Kürbiskernöl . . .		122 „ 125	Sesamöl		105 „ 110
Lebertran[3])		155 „ 156	Sonnenblumenkernöl[3])		125 „ 135
Leinöl[3])		175 „ 181	Walnußöl[3])		142 „ 152

[1]) Das Abwägen der fetten Öle kann in der Weise geschehen, daß man ein breitrandiges Arzneigläschen mit 1 bis 2 g des Öls genau wägt, hierauf vorsichtig die entsprechende Tropfenzahl herausfallen läßt und den Rest dann von neuem wägt. Das Abwägen der festen Fette geschieht auf einem kleinen Stückchen Pergamentpapier.

[2]) Siehe auch die einzelnen, im vor- und nachstehenden beschriebenen Fette und Öle.

[3]) Nach 18stündigem Stehen.

erwähnt, nach 4- bzw. 18stündigem Stehen unter den gleichen Versuchsbedingungen festzustellen.

In zweifelhaften Fällen führe man die Bestimmung der Hüblschen Jodzahl mit einem notorisch echten Vergleichsobjekt, unter denselben Versuchsbedingungen, aus.

Die absorbierte Jodmenge ergibt sich dann unmittelbar aus der Differenz zwischen der angewendeten und der durch Rücktitration ermittelten Jodmenge. Drückt man hierauf die absorbierte Jodmenge in Prozenten der angewendeten Öl- oder Fettmenge aus, so erhält man den als „Jodzahl" bezeichneten Wert.

Beispiel: Angenommen, es seien 0,3 g Olivenöl, 1,1 g Jod als Jodmischung angewendet, durch Rücktitration 0,85 g unabsorbiertes Jod gefunden worden, so würden 1,1 — 0,85 = 0,25 g Jod von den angewendeten 0,3 g Olivenöl gebunden sein. Die ermittelte Jodzahl würde somit 83,3 sein:

$$0{,}3 : 0{,}25 = 100 : x; \quad x = 83{,}3.$$

a) Nichttrocknende fette Öle.

Mandelöl, süßes Mandelöl.

Oleum Amygdalarum expressum, Oleum Amygdalarum dulcium.

Das Mandelöl wird aus den zerstoßenen, erwärmten süßen Mandeln, den Kernen von *Amygdalus communis*, die etwa 50 Proz. davon enthalten, durch Auspressen zwischen erwärmten Platten dargestellt. Die bitteren Mandeln liefern das gleiche Öl, wenn sie nur kalt ausgepreßt werden; dagegen ist das aus den Kernen der Pfirsichen und Aprikosen gewonnene fette Öl dem Mandelöle zwar sehr ähnlich, jedoch in mancher Beziehung davon verschieden.

Das Mandelöl bildet ein blaßgelbes, dünnflüssiges, geruchloses Öl von angenehm mildem Geschmacke. Es besteht fast ganz aus Triolein und enthält nur geringe Mengen des Glycerids der Linolsäure (s. S. 726), sowie auch nur der Glyceride der festen Fettsäuren (Braconnot, Hazura, Grüssner). Infolgedessen verdickt es sich erst bei einer Kälte von —15 bis —20°. Sein spez. Gew. beträgt 0,917 bis 0,918 bei 15° (nach den meisten Arzneibüchern 0,915 bis 0,920). Aprikosenkernöl zeigt bei 15° ein spez. Gew. von 0,921; Pfirsichkernöl von 0,9215; Kirschkernöl von 0,9285; Pflaumenkernöl von 0,9195. In Äther und Chloroform, in anderen fetten und ätherischen Ölen ist es leicht löslich; Alkohol nimmt dagegen nur wenig davon auf.

Werden 5 ccm Mandelöl mit 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 5 ccm ätherischer Phloroglucinlösung von 0,1 Proz. geschüttelt, so tritt eine schöne Rotfärbung ein. Pfirsichkernöl, Arachisöl, Sesamöl, Baumwollensamenöl und Nußöl liefern hierbei ebenfalls intensiv himbeerrote Färbungen der ätherisch-öligen Schicht (H. Kreis).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Mandelöls ergibt sich zunächst durch die blaßgelbe Farbe, die dünnflüssige Beschaffenheit, das Flüssigbleiben bei —10°, die Geruchlosigkeit und den milden, angenehmen, durchaus nicht kratzenden Geschmack. 1 g frischen Mandelöls erfordere zur Neutralisation nur 0,1 bis 0,15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, s. S. 682 u. 722.

Schüttelt man gleiche Volume reinen, frischen Mandelöls und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, so entsteht ein weißes oder gelblichweißes Liniment; altes Mandelöl nimmt hierbei eine rötliche Färbung an; Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl färben sich dabei sofort rot; Sesamöl nimmt zu-

nächst eine schmutzig grüngelbe, allmählich in Rot übergehende Färbung an; Mohnöl und namentlich Walnußöl[1]) liefern schön rötlich gefärbte Linimente.

Schüttelt man ferner 5 Tle. reinen Mandelöls mit 1 Tl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Teilen reiner konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein schwach gelblichweißes Liniment; Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl färben sich unter diesen Bedingungen sofort pfirsichblütrot, später schmutzig orange; Sesamöl nimmt anfangs eine blaß gelbrote Farbe an, die später in ein schmutziges Orange übergeht; Mohnöl und Nußöl liefern ein rötliches, Kirschkernöl ein rotbraunes, Pflaumenkernöl ein orangefarbenes Liniment.

Bei der Elaïdinprobe (vgl. Olivenöl) liefere das Mandelöl allmählich eine feste weiße Masse. Man schüttele zu diesem Zwecke 2 ccm Mandelöl kräftig mit einem Gemische aus je 1 ccm rauchender Salpetersäure und Wasser und stelle hierauf das weißliche Gemisch bei etwa 10^0 6 Stunden lang beiseite. Die Jodzahl desselben (s. S. 714) beträgt 96 bis 99.

Das Mandelöl dient außer zu arzneilichen und kosmetischen Zwecken zum Schmieren von Uhren und anderen feinen Maschinen.

Als **Resorbin** wird eine gelblichweiße, weiche Salbenmasse bezeichnet, die durch inniges Mischen von Mandelöl oder anderen Pflanzenfetten mit Wasser, unter Zuhilfenahme nicht näher bekannter Bindemittel, hergestellt werden soll (Ledermann).

Canariöl, Java-Mandelöl, das fette Öl der Samenkerne von *Canarium commune*, einer auf den Molukken heimischen Burseracee, ist im Geruch und Geschmack dem echten Mandelöl ähnlich. Dasselbe liefert bereits bei 15^0 kristallinische Ausscheidungen und gibt nur eine Jodzahl von 64,7, dagegen eine Säurezahl von 22,8 (Wedemeyer).

Olivenöl.

Syn.: *Oleum olivarum*, Baumöl, Provenceröl.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleische der reifen Steinfrüchte des in dem südlichen Europa, den Mittelmeerländern und im Orient heimischen Ölbaumes, *Olea europaea*, welches etwa 50 Proz. davon enthält, gewonnen. Das in dem Samenkerne der Oliven enthaltene, etwa 1 Proz. betragende fette Öl bleibt bei der Darstellung des Olivenöls unberücksichtigt. Die unreifen Oliven enthalten reichliche Mengen von Mannit, wogegen sich in den reifen Früchten kein Mannit mehr vorfindet.

Zur Darstellung des Olivenöls werden die Oliven meistens zunächst zwischen Mühlsteinen zerquetscht und alsdann mehr oder minder stark ausgepreßt. Je nach der Beschaffenheit der Oliven, der Art des Pressens und der dabei entfalteten größeren oder geringeren Sorgfalt ist die Qualität des gewonnenen Öles eine sehr verschiedene. Die feinste Sorte des Olivenöls — das sogenannte Jungfernöl — wird besonders in Aix in der Provence durch mäßig starkes, kaltes Auspressen der von den Kernen befreiten Oliven dargestellt. Etwas geringere Sorten Olivenöls werden gewonnen durch Auspressen der gequetschten Oliven unter Anwendung von Wärme, oder durch Anrühren des bei dem kalten Pressen verbliebenen Rückstandes mit heißem Wasser und erneutes starkes Auspressen. Die geringsten Olivenölsorten werden aus den durch längeres Liegen in Gärung übergegangenen schlechteren Früchten oder aus den Preßrückständen durch Auskochen mit Wasser, bzw.

[1]) Reines Walnußöl liefert hierbei ein schön kirschrot, Haselnußöl ein gelblichweiß gefärbtes Liniment.

durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff erzeugt — *Huile fermentée, Huile d'enfer* —.

Zum arzneilichen Gebrauche und als Speiseöl dienen nur die feineren Sorten des Olivenöls, wogegen die geringeren zu technischen Zwecken, wie zur Herstellung von Seife, zum Schmieren von Maschinen, zum Einfetten der Wolle — Lampantöl —, sowie als Tournantöl in der Türkischrotfärberei usw. Verwendung finden.

Das frische, feine Olivenöl bildet ein blaßgelbes Liquidum mit einem Stich ins Grünliche. Dasselbe besitzt einen schwachen angenehmen Geruch und einen milden, sehr schwach kratzenden Geschmack. Die geringeren Sorten des Olivenöls haben je nach der Art der Darstellung eine gelbe, grüne oder braune Farbe und einen mehr oder minder unangenehmen, ranzigen Geruch und Geschmack.

Die feineren Sorten des Olivenöls enthalten etwa 70 Proz. Trioleïn, etwa 5 Proz. Trilinoleïn (s. S. 726) und etwa 25 Proz. fester, im wesentlichen aus den Glycerinäthern der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Arachinsäure (Triarachin), sowie aus gemischten Glyceriden bestehender Fette (Heintz, Hazura, Grüssner). In den geringeren Sorten sind Tripalmitin und Triarachin in beträchtlicherer Menge vorhanden. Die grünliche Farbe, besonders des geringeren Olivenöls, rührt von einer kleinen Menge gelösten Chlorophylls her. Der Schmelzpunkt der aus dem Olivenöl abgeschiedenen freien Fettsäuren liegt bei 24 bis 28,5°.

Je nach dem Gehalte an Tripalmitin und Triarachin schwankt sowohl das spez. Gew., als auch der Erstarrungspunkt des Olivenöls. Die feinsten Sorten haben bei 15° ein spez. Gew. von 0,915 bis 0,916 und beginnen erst unterhalb + 6° flockig-kristallinische Massen auszuscheiden, deren Menge bei weiterer Abkühlung zunimmt, bis gegen 0° die ganze Menge zu einer weißlichen, körnigen Masse erstarrt. Die geringeren Olivenölsorten scheiden häufig schon bei + 10° und darüber Tripalmitin und Triarachin ab und erstarren meist schon bei wesentlich höherer Temperatur, als dies bei dem feinen Olivenöl der Fall ist. Ihr spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,917 und 0,920.

In Alkohol ist das Olivenöl nur sehr wenig löslich, dagegen wird es leicht von Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther usw. aufgenommen.

Prüfung. Das Olivenöl kommt nicht selten in gefälschtem Zustande, d. h. versetzt mit Rüböl, Mohnöl, Baumwollensamenöl, Sesamöl, Sonnenblumenkernöl und anderen billigeren Ölsorten, in den Handel. In den feineren Olivenölsorten wird sich ein größerer Zusatz von diesen fremden Ölen zum Teil schon durch eine Veränderung der Farbe, des Geruchs, des Geschmacks und des spez. Gew. zu erkennen geben; kleine Mengen davon (10 bis 15 Proz.) sind jedoch hierdurch nicht nachweisbar. Noch größer gestalten sich die Schwierigkeiten bei der Prüfung der geringeren Sorten, bei welchen meist nur ein Vergleich mit den Eigenschaften eines notorisch reinen Öls der gleichen Qualität Anhaltspunkte für die Reinheit, bzw. für eine etwaige Verfälschung liefert.

Von den zahlreichen für die Prüfung des Olivenöls angegebenen Reaktionen liefern die im nachstehenden erörterten noch am meisten Anhaltspunkte zur Beurteilung des Wertes der zu prüfenden Sorte. Zunächst ist das Äußere des zu prüfenden Olivenöls, namentlich der Geruch, der Geschmack, die Farbe und die Konsistenz desselben zu beachten.

1. Um den Geruch des zu prüfenden Öles richtig wahrzunehmen, verreibe man entweder einige Tropfen desselben auf der inneren Handfläche, oder man erwärme einige Tropfen davon gelinde in einem Porzellanschälchen.

In beiden Fällen vergleiche man den auftretenden Geruch mit dem, welchen ein notorisch echtes Öl der gleichen Qualität unter den nämlichen Bedingungen entwickelt.

Der Geschmack des als Speiseöl und zu arzneilichen Zwecken dienenden Olivenöls sei ein milder, nur sehr wenig kratzender, jedoch durchaus nicht ranziger. Die Farbe der feinsten Olivenölsorten ist, wie oben bereits erwähnt, eine blaßgelbe, die der etwas geringeren, aber immer noch als Speiseöl verwendbaren Sorten eine gelbe. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Pflastern dienende, meist etwas ranzig riechende und schmeckende Olivenöl besitze nur eine gelbe oder gelbgrüne Farbe, während die der schlechteren Sorten (*Huile d'enfer* usw.) eine gelbbraune bis braune ist.

Gutes, feines Olivenöl trübt sich bei + 6° gar nicht, oder doch nur äußerst wenig infolge der Ausscheidung einiger Flocken festen Tripalmitins. Diese Ausscheidung ist um so größer, und findet das Erstarren des Olivenöls bei um so höherer Temperatur statt, je höher die Temperatur und je stärker der Druck war, welche bei der Gewinnung desselben zur Anwendung gelangten.

Das spez. Gew. feinen Olivenöls betrage bei 15° 0,915 bis 0,917, nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* 0,915 bis 0,918.

In dünner Schicht (auf einer Glasplatte) mehrere Tage der Luft ausgesetzt, erleide das Olivenöl keine Verdickung: trocknende Öle —.

2. Elaïdinprobe. In ein Reagenzglas bringe man je 10 ccm des zu prüfenden Öls und reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,185, füge einige dünne Kupferdrehspäne (etwa 1 g) zu, schüttele die Masse durcheinander und stelle sie alsdann bei einer Temperatur von etwa 10° 12 Stunden beiseite. Reines Olivenöl erleidet hierbei anfänglich nur eine weißliche Trübung und erstarrt nach 8 bis 12 Stunden vollständig zu einer weißlichen oder gelblichweißen, festen krümlichen Masse. Bei Gegenwart fremder Öle färbt sich die Ölschicht unter diesen Bedingungen anfänglich rötlich — Sesamöl — oder bräunlich oder grünlich, und zeigt die schließlich erstarrte Masse auch eine ähnliche Färbung. Bei Gegenwart beträchtlicherer Mengen trocknender Öle findet nur ein teilweises Erstarren der Ölschicht statt, und bleibt dieselbe daher mehr oder minder weich und salbenartig oder ist von flüssigen, zuweilen gefärbten Ölschichten durchsetzt. Die Gegenwart nicht trocknender, fremder Öle läßt sich bei dieser Probe nur durch die auftretenden, von dem echten Olivenöle mehr oder minder abweichenden Färbungen erkennen, da auch sie unter diesen Bedingungen zu einer festen Masse erstarren. Dieses Erstarren der nicht trocknenden Öle beruht auf einem Übergange des in denselben als Hauptbestandteil enthaltenen flüssigen Ölsäureglycerids, des Trioleïns, in das damit isomere, bei gewöhnlicher Temperatur feste Elaïdinsäureglycerid, das Trielaïdin, unter dem Einfluß von nitrosen Gasen.

Die Elaïdinprobe kann auch in folgender Weise ausgeführt werden:

a) 10 ccm Olivenöl werden in einem Reagenzglase mit 1 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 0,4 g Kupferdrehspänen versetzt und die Mischung nach einer halben Minute, zur Absorption der entwickelten roten Dämpfe, geschüttelt. Kühlt man dann die Mischung auf 10 bis 12° ab, so erstarrt dieselbe bei reinem Olivenöl schon nach kurzer Zeit, meist nach einer halben bis einer Stunde, zu einer weißlichen oder gelblichweißen, festen Masse.

b) 10 ccm Olivenöl werden in einem Reagenzglase mit 5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und einem erbsengroßen Tröpfchen Quecksilber zusammengebracht und alsdann letzteres durch Umschwenken bzw. gelindes Erwärmen gelöst. Hierauf schüttele man die Mischung wiederholt tüchtig durch und stelle sie bei 10 bis 12° beiseite.

c) Schüttelt man 10 ccm reinen Olivenöls mit 2 ccm des erkalteten Gemisches gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser oder mit 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein weißes Liniment, welches bei + 10° allmählich zu einer körnigen, weißen Masse erstarrt (einfachste Form der Elaïdinprobe).

3. Allensche Reaktion. Mit einem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 geschüttelt, liefert reines Olivenöl ein blaßgrünliches, allmählich blasser werdendes Liniment. Ein Gehalt an Sesamöl macht sich durch eine rote, ein Gehalt an Baumwollensamenöl alsbald durch eine schmutzig braune Farbe bemerkbar. Stark ranziges Olivenöl erleidet durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auch eine Braunfärbung.

4. Rüböl und andere Cruciferenöle. Das bis zur völligen Geruch- und Geschmacklosigkeit gereinigte Rüböl bildet bisweilen ein Verfälschungsmittel sowohl des Olivenöls, als auch des Mohnöls und anderer fetter Öle. Die Erkennung dieser Verfälschung beruht auf dem Schwefelgehalte der Cruciferenöle. Obschon reines Rüböl usw. beim kalten Pressen vollkommen schwefelfrei gewonnen wird, ferner schwefelhaltiges Rüböl durch Erhitzen nahezu schwefelfrei gemacht werden kann, so enthält doch das Handelsprodukt, welches gewöhnlich heiß und unter Zusatz von Wasser gepreßt wird, stets etwas schwefelhaltiges Cruciferenöl beigemengt. Zum Nachweise dieses Schwefelgehaltes führe man die Schneider-Becchische Silbernitratprobe aus (s. unten). Reines Olivenöl bleibt bei dieser Behandlungsweise unverändert, wogegen bei Anwesenheit eines schwefelhaltigen Öls eine dunklere Färbung und allmählich auch eine Abscheidung von Schwefelsilber eintritt. Baumwollensamenöl, welches gewöhnlich auch schwefelhaltig ist (s. unten), zeigt das gleiche Verhalten.

Das Vorhandensein von Cruciferenöl oder anderen schwefelhaltigen Ölen kann auch dadurch im Olivenöl nachgewiesen werden, daß man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge in einer Silberschale (oder in einer Porzellanschale mit hineingelegter Silbermünze) verseift und die Seifenlösung dann eindampft: Schwärzung des Silbers —. Auch durch Versetzen der wässerigen Seifenlösung mit Bleiessig: eintretende Schwärzung —, oder Erhitzen des Öls mit etwas Bleipflaster: Braun- oder Schwarzfärbung des Öls —, läßt sich ein Gehalt an schwefelhaltigem Öl nachweisen.

5. Fremde Öle im allgemeinen lassen sich in dem Olivenöl in sehr vielen Fällen durch die Bestimmung der Hüblschen Jodzahl (s. S. 714) nachweisen. Letztere beträgt für reines Provenceröl 80 bis 84, für gewöhnliches Baumöl *(Ol. Olivar. vir.)* 81 bis 85; für fremde, zur Verfälschung benutzte Öle ist dieselbe eine höhere (vgl. S. 714). Kalifornisches Olivenöl liefert eine Jodzahl von 85 und mehr.

6. Sesamöl. Zum Nachweis des Sesamöls schüttele man eine Lösung von 0,1 bis 0,2 g Rohrzucker in 20 ccm rauchender Salzsäure von 1,19 spez. Gew. mit 10 ccm des zu prüfenden Olivenöls eine Minute lang und lasse dann absetzen. Bei reinem Olivenöl ist die wässerige Schicht, auch noch nach Verlauf von zwei Minuten ungefärbt. Bei Gegenwart von Sesamöl nimmt die wässerige Schicht und auch die Ölschicht sofort oder innerhalb gedachter Zeit eine rote Färbung an. Tunesische, algerische und Bari-Olivenöle zeigen unter Umständen nach Verlauf von drei und mehreren Minuten eine mehr violette Färbung (Baudouin-Ambühl). Da diese Reaktion nur auf die Bildung von Furfurol aus dem Rohrzucker zurück-

zuführen ist, so kann dieselbe natürlich auch direkt unter Anwendung von Furfurol zur Ausführung gelangen (s. S. 696)[1]).

Zur Kontrolle mische man 10 ccm einer anderen Probe des Olivenöls mit 10 ccm Benzol und 5 ccm Bettendorfschem Reagens zu einer gleichmäßigen Emulsion und tauche alsdann das Reagenzglas in Wasser von etwa 40°. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Zinnchlorürlösung, je nach der Menge desselben, rosa bis tief violett. Bei reinem Olivenöl tritt nur eine tief citronengelbe Färbung ein (Soltsien). Nach Abscheidung der Zinnchlorürlösung kann man das Reagenzglas noch so weit in Wasser von 80° eintauchen, daß nur die abgeschiedene Zinnchlorürlösung erwärmt wird, bis eine Zunahme der roten Färbung nicht mehr zu bemerken ist.

Zur weiteren Kontrolle läßt sich auch die Kreissche Phloroglucinreaktion (s. S. 715) benutzen.

7. Baumwollensamenöl (Cottonöl). Die Gegenwart von Baumwollensamenöl in Olivenöl macht sich zunächst durch das Verhalten gegen Salpetersäure (s. oben) und durch eine Erhöhung der Jodzahl bemerkbar. Baumwollensamenöl läßt sich ferner durch wässerige Natronlauge nicht vollständig verseifen; Chloroform zieht daher aus der getrockneten und zerkleinerten Seife weit über 1 Proz. einer fettigen Masse aus. Zum weiteren Nachweis des Baumwollensamenöls (5 bis 10, oder mehr Prozent) im Olivenöl, Schweinefett usw. sind die folgenden Reaktionen a) und b) zu empfehlen.

a) 5 ccm Öl oder filtrierten Schweinefetts usw. werden in einem trockenen Reagenzglas mit 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (1 : 100) gemischt, das Reagenzglas dann mit einem Stopfen, in welchen ein 60 bis 80 cm langes Glasrohr (Steigrohr) eingepaßt ist, verschlossen und die Flüssigkeit 15 bis 30 Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Zweckmäßiger erhitzt man obiges Gemisch in einer etwa 50 ccm fassenden, gut schließenden Glasstopfenflasche, welche mit Pergamentpapier zugebunden ist (E. Rupp). Bei Gegenwart von 5 und mehr Proz. Baumwollensamenöl tritt eine orangerote Färbung der Mischung ein (Halphensche Reaktion). Die Mitbenutzung eines notorisch reinen Vergleichsobjektes ist zu empfehlen. Schweinefett, Talg, Sesamöl, Olivenöl, Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Arachisöl, Lebertran geben diese Färbung nicht.

Über die Natur des Stoffes, welcher im Baumwollensamenöl die Halphensche Reaktion verursacht, ist zurzeit Positives nicht bekannt. Derselbe wird dem Baumwollensamenöl durch Schütteln mit rauchender Salzsäure entzogen. Durch Erhitzen des Öles auf 200°, bisweilen auch durch lange Aufbewahrung desselben wird jener Stoff zersetzt, so daß die Halphensche Reaktion dann gar nicht, oder doch nur sehr undeutlich auftritt.

b) 10 ccm Olivenöl oder filtrierten Schweinefetts usw. werden mit 10 ccm nachstehender Silbernitratlösung, unter öfterem Umschütteln, 15 Minuten lang im Wasserbade erwärmt; bei Gegenwart von Baumwollensamenöl (sowie auch von Rüböl und anderen schwefelhaltigen Ölen) tritt eine Schwärzung ein. Die hierzu erforderliche Silbernitratlösung wird durch Lösen von 1 g $AgNO^3$ in 200 g Alkohol und 40 g Äther, nach Zusatz von 0,1 g Salpetersäure von 25 Proz., bereitet (Schneider, Becchi).

---

[1]) A. Zega beobachtete, daß einige, anscheinend reine Olivenöle die Baudouinsche Reaktion in letzterer Form lieferten. Als jedoch 5 ccm der salzsauren Farbstofflösung mit 20 ccm Wasser verdünnt wurden, verschwand die Rotfärbung nach Verlauf von 5 bis 8 Minuten, wogegen dieselbe bei Olivenölen, die 3 Proz. Sesamöl enthielten, erst nach 30 Minuten verschwand.

Die vorstehende Reaktion wird noch verschärft, wenn man die 5 ccm Öl usw. zunächst mit 10 ccm absoluten Alkohols bis zur Lösung im Wasserbade erwärmt, dann 10 ccm einer Mischung aus 100 g reinen Amylalkohols und 15 g kalt gepreßten, schwefelfreien Rapsöls, hierauf 1 ccm obiger Silbernitratlösung zufügt und diese Mischung, nach kräftigem Durchschütteln, schließlich 15 Minuten in siedendes Wasser einsenkt. Vor der Ausführung dieser Reaktion hat man sich jedoch zu überzeugen, daß ein Gemisch aus 10 ccm Amylalkohol-Rapsöllösung und 1 ccm obiger Silbernitratlösung unter den gleichen Bedingungen keine Veränderung in der Farbe erfährt.

Da letztere Prüfungsmethode nur auf die Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen in dem Baumwollensamenöl zurückzuführen ist, so liefern Cruciferenöle usw. (s. oben) dieselben ebenfalls. Ferner ist zu bemerken, daß altes und erhitztes Baumwollensamenöl diese Reaktion des Silbernitrats überhaupt nicht bewirkt. Auch gewöhnliches Baumwollensamenöl läßt sich hierdurch nur in einer Menge von 10 oder mehr Prozent deutlich wahrnehmen. Nach Reikow ist Baumwollensamenöl schwefelfrei, aber chlorhaltig.

8. Arachisöl. Ein Zusatz von Erdnußöl wird sich in dem Olivenöl durch Ermittelung der Jodzahl nur dann sicher nachweisen lassen, wenn er 25 Proz. und mehr beträgt. Werden die aus dem fraglichen Olivenöl abgeschiedenen Fettsäuren (s. S. 684) in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet diese Lösung beim Erkalten reichliche Mengen von Arachinsäure aus, die nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt (über 70°) und den Perlmutterglanz ihrer Kristalle erkannt werden kann. Neben Arachinsäure findet hierbei auch noch eine Ausscheidung von silberglänzenden, aus Lignocerinsäure bestehenden Nadeln statt. Noch empfindlicher gestaltet sich der Nachweis des Arachisöls, wenn man 20 g Öl in einem Kolben mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge von etwa 12 Proz. im Wasserbade verseift, die Seifenlösung mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und dieselbe alsdann unter Umschwenken in 200 ccm heiße Bleiacetatlösung von 10 Proz. eingießt. Nach dem Erkalten wäscht man die ausgeschiedene Bleiseife, nach dem Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit, dreimal durch Dekantieren mit heißem Wasser aus, läßt abtropfen und extrahiert dieselbe zweimal mit etwa 200 ccm Äther am Rückflußkühler. Der nach dem Erkalten ungelöst gebliebene Teil enthält alsdann die Bleisalze der festen Fettsäuren. Letztere werden durch Schütteln mit Salzsäure und Äther zerlegt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand schließlich in siedendem Alkohol gelöst und diese Lösung, wie oben, der Kristallisation überlassen (Tortelli, Ruggeri). Da das Olivenöl jedoch Triarachin in kleiner Menge als normalen Bestandteil enthält, so kann bei letzterer Prüfungsmethode nur die Quantität der ausgeschiedenen Arachinsäure beweisend in Betracht kommen. Man führe daher zum Vergleich diese Reaktion mit einem notorisch echten Olivenöl unter gleichen Versuchsbedingungen aus.

Ein größerer Gehalt an Arachisöl macht sich auch bei der Ausführung der Elaïdinprobe durch das Auftreten einer roten oder rotbraunen Färbung, sowie bei der Kreisschen Reaktion (s. S. 715) durch eine Rotfärbung bemerkbar.

9. Denaturiertes Öl. Um den auf dem Olivenöl lastenden Eingangszoll zu ermäßigen, pflegt dasselbe für gewisse Zwecke, wie zum Gebrauche als Haaröl usw., durch einen Zusatz von Rosmarinöl, Nelkenöl, Terpentinöl oder einem anderen ätherischen Öl denaturiert zu werden. Derartige Zusätze lassen sich meist schon durch den Geruch (vgl. oben) wahrnehmen. Sicherer gelingt der Nachweis durch nachstehende, von M. Burstyn angegebene

Prüfungsmethode. Das zu prüfende Olivenöl werde mit einem gleichen Volum 90proz. Alkohols tüchtig durchgeschüttelt, die nach einigen Stunden abgeschiedene, klare alkoholische Schicht abgehoben und der Destillation unterworfen. Das mit den Alkoholdämpfen übergehende ätherische Öl findet sich alsdann größtenteils in den ersten Anteilen des Destillates und kann hierin auf folgende Weise nachgewiesen werden: Versetzt man die eine Hälfte des alkoholischen Destillates mit Wasser, so erfolgt, wenn der Zusatz an ätherischem Öl nicht weniger als 0,3 bis 0,5 Vol.-Proz. beträgt, eine Trübung; schichtet man die andere Hälfte desselben mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine farbige, bei Anwesenheit von Terpentinöl und Rosmarinöl rosenrote, bei Anwesenheit von Nelkenöl eine rotviolette Zone auf. Letztere Reaktion soll noch eintreten, wenn das zu prüfende Olivenöl 0,085 bis 0,1 Vol.-Proz. jener ätherischen Öle enthält.

10. Paraffinöl, Harzöl. Das als Schmieröl verwendete geringe Olivenöl, ebenso wie auch andere zu dem gleichen Zwecke dienende fette Öle und zuweilen auch der Firnis werden mit Paraffinöl oder Harzöl versetzt und hierdurch in ihren Eigenschaften mehr oder minder modifiziert. Zum Nachweise derartiger Beimengungen verseife man bei mäßiger Wärme 10 g des zu prüfenden Öls mit einer Lösung von 3 g geschmolzenen Ätznatrons in 30 g Alkohol. Ist die Verseifung vollendet — sobald ein Zusatz einiger Tropfen Wassers in der klaren Lösung keine Trübung mehr verursacht —, so verfahre man wie bei dem Nachweis des Phytosterins im Schweinefett (s. S. 698). Paraffin- und Harzöle verbleiben hierbei (mit dem Phytosterin) schließlich als Rückstand. Die Anwesenheit dieser Öle macht sich meist schon durch ein eigentümliches Fluoreszieren des Ätherauszuges, sowie durch unvollständige Löslichkeit der erzielten Seife in warmem Wasser bemerkbar. Über die Kennzeichnung der Harzöle vgl. S. 134 und 135. Reines Olivenöl enthält nur 0,5 bis 1 Proz. unverseifbare Substanzen (Phytosterin usw.).

11. Säuregehalt. Der Gehalt des Olivenöls an freien Fettsäuren beeinträchtigt namentlich die Verwendung desselben als Schmiermittel in hohem Grade, da Kupfer, Messing und selbst Eisen von denselben angegriffen werden. Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Olivenöl oder in anderen fetten Ölen löse man 10 g des zu prüfenden Öls in der drei- bis vierfachen Menge säurefreien Äthers, verdünne die Lösung etwas mit absolutem Alkohol, füge der klaren Mischung einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und setze alsdann unter Umschwenken so lange zuvor frisch eingestellter alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit eine blaßrosa Färbung angenommen hat. Je 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, die auf 100 g Öl verbraucht werden, entsprechen 0,282 g Ölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, oder nach Burstyn einem Säuregrade. Über die Bestimmung des Säuregehaltes siehe auch S. 682.

Gutes Speiseöl entspricht bezüglich seines Säuregehaltes 4 bis 7 Burstynschen Graden. Die Anforderungen, welche in dieser Beziehung an Maschinenschmieröl usw. gestellt werden, sind verschieden: 4 bis 6 Burstynsche Grade. Am geeignetsten vergleiche man den Säuregehalt des zu prüfenden Öls mit demjenigen eines notorisch brauchbaren Musters.

Olivenkernöl, welches durch Auspressen der Olivenkerne erhalten werden kann, steht in seinen Eigenschaften dem aus dem Fruchtfleische gewonnenen, eigentlichen Olivenöle nahe, nur enthält es etwas mehr freie Fettsäuren und mehr Phytosterin als letzteres. Spez. Gew. 0,918 bis 0,919; Hüblsche Jodzahl: 87 bis 88 (O. Klein).

Gewöhnliches Baumöl, *Oleum olivarum commune*, wird aus den Preßrückständen der zur Gewinnung von Speiseöl verwendeten Oliven, sowie aus verdorbenen Früchten gewonnen (s. S. 718). Dasselbe bildet ein gelbbraunes oder grünes, unangenehm riechendes Öl, welches durch Ausscheidung von festen Glyceriden meist trübe und breiartig erscheint.

Weißes Baumöl, *Oleum olivarum album*, wird bereitet durch Bleichen des naturellen Olivenöls im Sonnenlicht, oder durch wiederholte Filtration desselben durch Tierkohle.

Rüböl, *Oleum rapae*, wird durch Auspressen der Samen des Rübsens und des Rapses, *Brassica rapa* und *B. napus*, die $^1/_3$ bis $^2/_5$ ihres Gewichtes davon enthalten, gewonnen. Dasselbe ist ein gelbes oder gelbbraunes, ziemlich dickflüssiges Öl von eigentümlichem Geruch und scharfem, unangenehmem Geschmack. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15° 0,915 bis 0,917. Es erstarrt bei einigen Graden unter Null. Die Reinigung des rohen Rüböls geschieht durch längere innige Berührung mit etwa 1 Proz. konzentrierter Schwefelsäure, die vor dem Zusatz mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt wird. Aus der auf diese Weise resultierenden braunschwarzen, dicken Masse wird alsdann das Rüböl durch mehrstündige Einwirkung von Wasserdampf und Absetzenlassen wieder abgeschieden. Noch vollständiger gelingt die Reinigung des Rüböls durch Behandeln desselben mit Wasserdampf bei 120 bis 130° und darauf folgendes Schütteln mit verdünnter Sodalösung — *Huile blanche* —.

Das Rüböl enthält als Hauptbestandteil das Glycerid der Erucasäure, Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$, und der Rapinsäure, Trirapin: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$, sowie vielleicht (nach Pencio fehlt dasselbe) auch in geringer Menge das Glycerid der Behensäure: $C^3H^5(O.C^{22}H^{43}O)^3$ — Reimer, Will, Zeltner —. Beim langen Lagern des Rüböls scheidet sich aus demselben das bei 47° schmelzende Dierucin: $C^3H^5(OH)(O.C^{22}H^{41}O)^2$, ab.

Das Rüböl findet Anwendung als Speiseöl, Brennöl und Schmieröl, sowie zur Fabrikation von Schmierseife, zum Einfetten der Wolle und des Leders usw.

Die Prüfung des Rüböls geschieht nach den allgemeinen Methoden der Prüfung fetter Öle (s. S. 713). Die Jodzahl desselben beträgt 100 bis 106.

Dem Rüböl sehr ähnlich ist das Colzaöl oder Kohlsaatöl, welches aus den Samen von *Brassica campestris* gewonnen wird. Dasselbe hat ein spez. Gew. von 0,914 bei 15°. Es erstarrt erst bei — 6°.

Senföle. Das fette Öl des schwarzen Senfs (20 und mehr Prozent der Samen von *Sinapis nigra*) ist ein dunkelgelbes, ziemlich dickflüssiges Liquidum vom spez. Gew. 0,917 bei 15°. Dasselbe erstarrt erst bei — 17°. Es ist in seiner Zusammensetzung dem Rüböl sehr ähnlich, indem es ebenfalls das Glycerid der Erucasäure und anscheinend auch das der Rapinsäure und Behensäure enthält (Goldschmiedt, Reimer, Will). Das fette Öl des weißen Senfs (etwa 30 Proz. der Samen von *Sinapis alba*) ist dem des schwarzen Senfs sehr ähnlich. Es besitzt ein spez. Gew. von 0,915 bei 15° und erstarrt bei — 16°. Die Hüblsche Jodzahl der fetten Senföle beträgt etwa 96.

Das Rüböl, Colzaöl, die fetten Senföle, sowie andere aus Cruciferensamen gewonnene fette Öle enthalten gewöhnlich kleine Mengen schwefelhaltiger Verbindungen (über deren Nachweis s. S. 719 und 721).

Die Anwendung des fetten Senföls und des Colzaöls gleicht der des Rüböls.

Erdnußöl, Arachisöl, ist in einer Menge von etwa 30 Proz. in den Samen von *Arachis hypogaea*, einer in Brasilien und im Orient heimischen,

in Südfrankreich und in Spanien kultivierten, krautartigen Papilionacee, enthalten. Dasselbe ist ein mehr oder minder gelb gefärbtes Öl von mildem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,916 bis 0,919. Es erstarrt bei — 3 bis 4°. Außer Triolein enthält es besonders das Glycerid der Arachinsäure, Triarachin: $C^3H^5(O.C^{20}H^{39}O)^3$, sowie das Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$, s. S. 726, und das Glycerid der Lignocerinsäure: $C^3H^5(O.C^{24}H^{47}O)^3$ (Schoen, Kreiling). Nach Hazura kommen in dem Erdnußöle auch wechselnde Mengen des Glycerids der Hypogäasäure: $C^{16}H^{30}O^2$, vor. Das Erdnußöl erster Pressung dient als Speiseöl, das Öl zweiter Pressung als Brennöl und als Material zur Seifenfabrikation. Jodzahl 94 bis 100.

Prüfung nach den allgemeinen Methoden s. S. 713.

Beenöl, Behenöl, wird aus den Behennüssen (*Moringia nux Behen*) durch Auspressen gewonnen — etwa 25 Proz. —. Farbloses oder blaßgelbliches, geruch- und geschmackloses, sehr langsam ranzig werdendes Öl, welches schon gegen + 15° dickflüssig wird. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,912. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Behensäure und einer kohlenstoffreicheren, erst bei 83° schmelzenden Säure (Voelcker).

Baumwollensamenöl, Cottonöl, wird aus den Samen der Baumwollenstaude, *Gossypium herbaceum,* durch Auspressen in der Wärme gewonnen (15 bis 18 Proz.). Um das rohe, braunrot gefärbte Öl von Farbstoff und Schleim zu befreien, wird dasselbe mit verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung behandelt und alsdann mit Wasserdampf oder mit heißem Wasser gewaschen. Die besten Sorten des gereinigten Baumwollensamenöls sind dem Olivenöl an Geruch und Geschmack sehr ähnlich. Roh besitzt es bei 15° ein spez. Gew. von 0,930, gereinigt von 0,923 bis 0,926; es erstarrt gegen 0°. Das Baumwollensamenöl enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Ölsäure und besonders der Linolsäure (s. Leinöl), sowie vielleicht noch anderer ungesättigter Säuren (Slessor, Hazura, Grüssner). Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 geschüttelt, nimmt es, wenn es zuvor nicht stark erhitzt war (s. S. 719), alsbald eine dunkelbraune Farbe an. Über die Halphensche und andere Reaktionen s. S. 720. Die Hüblsche Jodzahl beträgt 103 bis 106. Das Baumwollensamenöl dient als Brennöl, zur Darstellung von Seife, sowie zur Verfälschung des Olivenöles und des Schweinefetts (vgl. S. 698 und 720).

Das **Bucheckernöl,** welches aus den Samen der Rotbuche gewonnen wird (Ausbeute 12 bis 15 Proz., aus den entschälten Samen 20 bis 25 Proz.), bildet ein hellgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Öl vom spez. Gew. 0,920 bis 0,922 bei 15°. Es erstarrt erst gegen — 17,5°. Mit einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure geschichtet, zeigt es eine rote Zone. Dasselbe scheint im wesentlichen aus Triolein mit wenig Tristearin und Tripalmitin zu bestehen (Brandt, Rakowiecki). Es dient als Speiseöl, sowie zur Verfälschung des Olivenöls, Mandelöls und Mohnöls. Die Hüblsche Jodzahl des Bucheckernöls beträgt 103 bis 109.

Das **Haselnußöl** wird aus den geschälten Nüssen von *Corylus avellana* (etwa 50 Proz.) als ein dickflüssiges, blaßgelbes, geruchloses, mild schmeckendes, nicht trocknendes, dem Mandelöl ähnliches Öl vom spez. Gew. 0,915 bis 0,917 bei 15° gewonnen. Es erstarrt erst bei — 20°. Das Haselnußöl besteht im wesentlichen aus Triolein mit wenig Tristearin, Tripalmitin und vielleicht auch aus Triarachin (Schoettler). Dasselbe dient zuweilen als Haaröl. Hüblsche Jodzahl: 87 bis 90.

Erdmandelöl ist in einer Menge von 15 bis 20 Proz. in den Knollen von *Cyperus esculentus* enthalten. Gelbes Öl von nußartigem Geruch und Geschmack. Spez. Gew. 0,924 bei 15°. Dasselbe besteht im wesentlichen aus Trioleïn, dem etwas Trimyristin beigemengt ist. Dient in Italien und Ägypten als Speiseöl und zur Seifenfabrikation (Hell, Twerdomedoff).

Maisöl findet sich in einer Menge von 15 bis 20 Proz. in den bei der Maismehlgewinnung abfallenden Maiskeimen. Dickflüssiges, gelbes Öl vom spez. Gew. 0,9245 bis 0,9262 bei 15°, welches bei —20° noch nicht erstarrt. Es besteht etwa zu gleichen Teilen aus Trioleïn und Trilinoleïn (s. unten), sowie geringen Mengen von Tristearin. Hüblsche Jodzahl 122 bis 123 (Hopkins).

Hederichöl, das Öl der Samen von *Raphanus raphanistrum* (Ausbeute etwa 36 Proz.), ist bräunlichgelb gefärbt. Es hat einen an Rüböl erinnernden Geruch. Spez. Gew. 0,917 bei 15°. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,633 färbt das Hederichöl dunkelgrün. Die Jodzahl desselben beträgt 105 (Valenta).

Sojabohnenöl ist ein gelbbraunes, durch Äther aus den Bohnen von *Soja hispida* extrahierbares (18 Proz.) Liquidum, welches beim Stehen Tripalmitin und Tristearin ausscheidet. Spez. Gew. 0,927; Hüblsche Jodzahl: 122 (Morawski, Stingl).

Lycopodiumöl, Öl der Sporen von *Lycopodium clavatum* (49 Proz., durch Chloroform extrahierbar), ist ein dickflüssiges, grüngelb gefärbtes Liquidum vom spez. Gew. 0,936. Dasselbe besteht zu mehr als $^4/_5$ aus dem Glycerid der Lycopodiumsäure, neben kleinen Mengen der Glyceride der Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Dioxystearinsäure (Langer, Rathje).

Mutterkornöl, durch Extraktion von *Secale cornutum* mit Äther erhalten, ist ein dunkelbraunes Liquidum von 0,925 spez. Gew., zu etwa 70 Proz. aus Trioleïn und zu etwa 24 Proz. aus dem Glycerid einer Oxyölsäure und zu 6 Proz. aus Tripalmitin bestehend (Rathje).

b) Trocknende fette Öle.

Leinöl.

Oleum lini.

In dem Leinsamen, dem Samen von *Linum usitatissimum*, sind gegen 30 Proz. fetten Öls enthalten, von denen der größte Teil durch starkes Auspressen daraus gewonnen wird. Das kalt gepreßte, frische Leinöl ist von hellgelber Farbe, von mildem Geschmack und schwachem Leingeruch, wogegen das heiß gepreßte Leinöl ein dunkelgelbes bis gelbbraunes, scharf riechendes und schmeckendes Liquidum bildet. Das spez. Gew. des Leinöls schwankt bei 15° zwischen 0,93 und 0,94. Es erstarrt bei —16° noch nicht. Salpetrige Säure oder Stickstoffdioxyd bringen das Leinöl nicht zum Erstarren (vgl. Elaïdinprobe S. 718). Das Leinöl ist optisch inaktiv.

Seiner Zusammensetzung nach besteht das Leinöl zu etwa $^3/_4$ aus dem Glyceride der sogenannten Leinölsäure, der Rest setzt sich zusammen aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Ölsäure und Myristinsäure (Schüler, Mulder, Hazura, Fahrion u. a.).

Wird das Leinöl in dünner Schicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so trocknet es unter Vermehrung seines Gewichtes allmählich ein zu einer durchsichtigen, harzartigen, elastischen, beim Erhitzen nicht schmelzenden

Masse (dem Glycerid einer Oxyleinölsäure), welche im Gegensatze zu dem ursprünglichen Leinöl sich nicht mehr in Äther, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff löst — Linoxin, Oxylinoleïn —. Das Trocknen des Leinöls wird wesentlich beschleunigt, wenn es verrieben mit etwas Bleioxyd der Luft ausgesetzt wird, oder wenn dasselbe zuvor mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Manganacetat, Manganborat oder Mangansuperoxydhydrat gekocht und alsdann durch Absetzenlassen geklärt worden ist. Das Leinöl nimmt hierbei kleine Mengen von Blei, Zink und Mangan auf und wird hierdurch, da diese Stoffe Sauerstoff übertragend, autoxydierend wirken, zu noch schnellerem Trocknen befähigt. Derartig präpariertes Leinöl findet als Leinölfirnis, gekochtes Leinöl, ausgedehnte Verwendung, und zwar sowohl zum direkten Anstreichen, um die betreffenden Gegenstände mit einem Überzuge zu bekleiden, der sie gegen Luft und Feuchtigkeit schützt, als auch verrieben mit Bleiweiß, Zinkweiß usw. in Gestalt der Ölfarben. Das Trocknen des Leinöls wird auch durch einfachen Zusatz von etwas „Sikkativ“ beschleunigt. Als solches diente früher eine Mischung aus gleichen Teilen Zinkweiß und Manganoborat (s. I. anorgan. Tl., S. 887) oder gepulvertes Bleiacetat. In neuester Zeit finden für diesen Zweck auch vielfach die Mangan- und Bleisalze der Harzsäuren und der Leinölsäure in Pulverform oder gelöst in Leinöl oder Terpentinöl Verwendung. Diese Salze werden durch Fällung wässeriger Harzseife-, bzw. Leinölseifelösung mit Mangan- und Bleisalzen oder durch Zusammenschmelzen von Kolophonium, bzw. Leinölsäure mit Manganoxyd und Bleioxyd dargestellt.

Läßt man das Leinöl in einem geräumigen Kessel einige Zeit lang kochen, so geht es allmählich, unter Entwickelung reichlicher Mengen brennbarer, unangenehm riechender Dämpfe in eine zähe, klebende, dickflüssige, sehr rasch trocknende Masse über, welche zur Herstellung der Buchdruckerschwärze dient.

Schwefel löst sich in siedendem Leinöl in reichlicher Menge — bis zu 25 Proz. — auf und vereinigt sich damit zu einer braunroten, nach dem Erkalten zähen, in Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen löslichen Masse (vgl. I. anorgan. Tl., S. 196).

Die sogenannte Leinölsäure (vgl. unten), Linoleïnsäure, welche in dem Leinöl in Gestalt ihres Glycerinäthers enthalten ist, bildet im freien Zustande ein schwach gelbes, dünnflüssiges, bei -18^0 noch nicht erstarrendes, leicht in Äther, weniger in Alkohol lösliches Öl vom spez. Gew. 0,9206 bei 14^0. Der Luft ausgesetzt, nimmt sie begierig Sauerstoff auf. Salpetrige Säure und Stickstoffdioxyd führen dieselbe nicht in eine feste Verbindung über.

Um die sogenannte Leinölsäure zu gewinnen, verseift man Leinöl mit Natronlauge, reinigt die gebildete Seife durch wiederholtes Aussalzen, löst letztere alsdann in viel Wasser und fällt die Lösung mit Chlorcalcium. Das auf diese Weise abgeschiedene leinölsaure Calcium wird nach dem Abpressen und Trocknen in Äther gelöst, durch Salzsäure zerlegt und die Leinölsäure durch Abdestillieren oder durch Verdunsten des Äthers gewonnen.

Die auf diese Weise gewonnene Leinölsäure ist kein einheitliches Produkt. Nach Bauer und Hazura besteht dieselbe aus 20 Proz. Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, und etwa 80 Proz. Linolen- und Isolinolensäure, denen beiden die Formel $C^{18}H^{30}O^2$ zukommt. Diese Säuren, welche flüssig sind, bzw. deren Gemisch, die sogenannte Leinölsäure, geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure: $C^{18}H^{32}(OH)^4O^2$, Schmelzp. 188^0 (aus Linolsäure), Hexaoxystearinsäure oder Linusinsäure: $C^{18}H^{30}(OH)^6O^2$,

Schmelzp. 203 bis 205° (aus Linolensäure), sowie Isohexaoxystearinsäure oder Isolinusinsäure: $C^{18}H^{30}(OH)^6O^2$, Schmelzp. 173 bis 175° (aus Isolinolensäure).

Nach Fahrion setzt sich die sogenannte Leinölsäure aus etwa 36 Proz. Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, 14 Proz. Linolensäure: $C^{18}H^{30}O^2$, und 50 Proz. Isolinolensäure: $C^{18}H^{30}O^2$, zusammen.

Als Arzneimittel findet das Leinöl nur eine beschränkte Anwendung, dagegen findet es ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Leinölfirnis, Buchdruckerschwärze und Schmierseife. Auch als Speiseöl wird es benutzt.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche dienende Leinöl sei von hellgelber oder gelber Farbe und besitze einen milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack. Bei —16° werde es nicht fest, ebensowenig erstarre es unter dem Einflusse von salpetriger Säure oder Stickstoffdioxyd (s. Elaïdinprobe S. 718). Sein spez. Gew. betrage 0,930 bis 0,940 bei 15°; dasselbe beträgt selten weniger als 0,930.

In dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und vor Staub geschützt bei 15 bis 20° aufbewahrt, erstarre das zu prüfende Leinöl in weniger als 3 Tagen zu einer harten, durchsichtigen, harzartigen, durchaus nicht schmierigen Masse: nicht trocknende Öle. Die Benutzung eines notorisch guten Leinöls als Vergleichsobjekt ist hierbei zu empfehlen.

Gröbere Verfälschungen mit nicht trocknenden Ölen würden sich in dem Leinöl auch durch das leichtere Erstarren bei niederer Temperatur, sowie durch die Elaïdinprobe, bei welcher das Leinöl nicht fest wird, zu erkennen geben. Über die Prüfung auf Rüböl und andere Cruciferenöle, sowie über den Nachweis von Paraffinöl und Harzöl siehe unter Olivenöl. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt im reinen Leinöl wenig mehr als 1 Proz., jedenfalls nie mehr als 2 Proz. Eine Beimischung von Harzöl würde dem Leinöl optische Aktivität (Rechtsdrehung) verleihen.

Die Jodzahl des Leinöls beträgt bei 18stündigem Stehen 175 bis 181. Altes Leinöl liefert eine etwas niedrigere Jodzahl.

Der Leinölfirnis ist auf das spez. Gew., seine trocknenden Eigenschaften, auf Paraffin- und Harzöl wie das Leinöl zu prüfen. Das spez. Gew. betrage bei 15° nicht weniger als 0,941. In dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen (s. oben), erstarre der Leinölfirnis bei 15 bis 20° nach Verlauf von 12 bis 20 Stunden zu einer vollständig trockenen, glänzenden, elastischen Masse. Benutzung guter Vergleichsobjekte ist auch hier zu empfehlen. Ein Gehalt an Harz bzw. Harzöl ergibt sich nach Finkner noch in einer Menge von 1 Proz., wenn man einen Tropfen des zu prüfenden Firnisses in 1 ccm Essigsäureanhydrid löst und der Lösung dann einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzt: purpurrote Färbung —. Reiner Leinölfirnis ist schwach linksdrehend, Harz und Harzöl enthaltender ist dagegen rechtsdrehend. Um Mineralfarben vom Firnis in Ölfarben zu trennen, verdünnt man dieselben mit der zehnfachen Menge Petroleumäther und schleudert dann die Mischung in einem geschlossenen Reagenzglase in der Zentrifuge aus (Hefelmann).

Gekochtes und ungekochtes Leinöl lassen sich nach Morpurgo unterscheiden, indem man 5 g davon mit 1,5 g Kalihydrat und etwas Wasser und Alkohol verseift, die Seife in Wasser löst und die klare Lösung mit so viel Chlornatrium versetzt, als sich noch etwas ausscheidet. Wird das Filtrat dann mit Essigsäure stark angesäuert, so tritt bei gekochtem Leinöl eine starke Trübung ein, bei ungekochtem dagegen nicht.

Hanföl wird aus den Samen von *Cannabis sativa* in einer Menge von etwa 30 Proz. durch Auspressen gewonnen. Es ist ein gelbgrünes, leicht trocknendes, hanfartig riechendes, mild schmeckendes Öl vom spez. Gew. 0,927 bei 15^0, welches bei -20^0 noch nicht erstarrt. Dasselbe dient zur Darstellung von Schmierseife. Das Hanföl besteht der Hauptmenge nach aus dem Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$; außerdem enthält es noch in kleiner Menge die Glyceride der Linolensäure und Isolinolensäure (s. Leinöl), sowie der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (Hazura, Grüssner).

Mohnöl.

Oleum papaveris.

Die Samen von *Papaver somniferum* enthalten etwa 50 Proz. fettes Öl, von denen zwei Drittel durch kaltes Pressen, der Rest durch Pressen unter Anwendung von Wärme gewonnen wird. Dasselbe ist ein blaßgelbes, leicht trocknendes, dünnflüssiges Öl von sehr schwachem Geruche und mildem, etwas süßlichem Geschmacke. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15^0 0,925. Es erstarrt bei -18^0. Salpetrige Säure und Stickstoffdioxyd bringen dasselbe nicht zum Erstarren. In seiner Zusammensetzung steht das Mohnöl dem Hanföl sehr nahe, indem es ebenso wie dies als Hauptbestandteil das Glycerid der Linolsäure enthält. Außer letzterem enthält es noch beträchtliche Mengen von Trioleïn, sowie sehr geringe Mengen der Glyceride der Linolensäure und Isolinolensäure (Cloëz, Oudemans, Hazura, Grüssner).

Das Mohnöl dient besonders als Speiseöl, sowie für arzneiliche Zwecke.

Prüfung. Das Mohnöl sei von blaßgelber Farbe, von dünnflüssiger Beschaffenheit, von schwachem, durchaus nicht ranzigem Geruche und mildem Geschmacke. Es sei ohne Einfluß auf den polarisierten Lichtstrahl. Das spez. Gew. übersteige 0,925 bei 15^0 nicht. Schüttelt man 5 Tle. des zu prüfenden Mohnöles mit 1 Tl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, so liefert es ein rötliches, auch bei längerem Stehen bei 10^0 nicht erstarrendes Liniment. Mit einem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 geschüttelt, erzeugt das reine Mohnöl ein rötliches Liniment. Die Jodzahl desselben beträgt bei Anwendung eines Überschusses von Jodmischung und 18stündigem Stehenlassen 135 bis 145. Über die Prüfung auf Baumwollensamenöl siehe Olivenöl, über die sonstige Prüfung siehe unter Leinöl.

Das **Walnußöl,** welches aus den Kernen von *Juglans regia* gewonnen wird (50 bis 60 Proz.), ähnelt in seinem Verhalten sehr dem Mohnöl. Es ist ein trocknendes, grünliches, bald hellgelb werdendes, geruchloses Öl von mildem, nußartigem Geschmacke. Sein spez. Gew. beträgt 0,925 bis 0,927 bei 15^0. Es erstarrt bei -18^0. Das Nußöl enthält als Hauptbestandteil das Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$, sowie geringe Mengen der Glyceride der Linolensäure, Isolinolensäure, Ölsäure, Myristinsäure und Laurinsäure (Mulder, Hazura, Grüssner). Dasselbe dient bisweilen als Speiseöl. Über sein Verhalten zu Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure siehe unter Mandelöl.

Hirseöl kann nach Kassner den bei der Herstellung der Hirsekörner abfallenden äußeren Schichten der Samen durch Äther in einer Menge von 18,7 Proz. entzogen werden. Hellgelbes, trocknendes Öl, welches in Alkohol von 96 Proz. in jedem Verhältnis löslich ist. Beim längeren Stehen scheidet sich daraus das gut kristallisierende, bei 285^0 schmelzende Panicol: $C^{12}H^{17}O \cdot CH^3$, ab.

Ricinusöl.

Syn.: *Oleum ricini, Oleum castoris, Oleum palmae christi*, Castoröl.

Die von der Schale befreiten, weichen Kerne der Samen von *Ricinus communis*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa kultivierten Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proz. fetten Öles, welches daraus durch Auspressen, besonders in Bengalen, Italien, Frankreich und England, gewonnen wird. Der Versand geschieht meist in viereckigen, würfelförmigen Blechgefäßen — Kanistern —. Das kalt gepreßte Ricinusöl ist ein nahezu farbloses und geruchloses, dickflüssiges Liquidum von mildem, sehr wenig kratzendem Geschmacke; das gewöhnlich nur im Handel befindliche, heiß gepreßte ist dagegen schwach gelblich gefärbt und besitzt einen eigentümlichen Geruch und einen besonderen, mehr oder minder kratzenden Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15^0 0,9615. In der Kälte scheiden sich daraus wenige kristallinische Flocken aus; bei -18^0 findet ein vollständiges Erstarren zu einer weißen, butterartigen Masse statt. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet das Ricinusöl langsam zu einer harzartigen Masse ein. In Berührung mit salpetriger Säure oder Stickstoffdioxyd erstarrt es allmählich zu einer festen Masse (vgl. Elaïdinprobe S. 718). Das Ricinusöl lenkt, abweichend von den sonstigen fetten Ölen, den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab: $6{,}4^0$ (bei 50 bis 60^0, 200 mm Länge).

Das Ricinusöl enthält, neben kleinen Mengen von Tristearin, als Hauptbestandteil das Glycerid der Ricinölsäure, das Ricinoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$, sowie vielleicht auch das Glycerid der damit isomeren Ricinisolsäure, das Ricinisoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$ (vgl. unten). Trioleïn scheint in dem Ricinusöl nicht enthalten zu sein, wohl aber findet sich darin eine geringe Menge des Glycerids einer bei 140 bis 141^0 schmelzenden Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^4$ (Bussy, Lecanu, Saalmüller, Schadling, H. Meyer, Juillard u. a.). Von allen anderen fetten Ölen unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in jeder Menge absoluten Alkohols und in Eisessig. Auch in Alkohol von 90 bis 91 Proz. ist dasselbe löslich: bei 15^0 erfordert 1 Tl. Ricinusöl 4 bis 5 Tle., bei 25^0 nur 2 Tle. Alkohol zur Lösung.

In Paraffinöl *(Paraffinum liquidum)* ist das Ricinusöl, abweichend von den gebräuchlichen fetten Ölen, unlöslich. Diese Eigenschaft kann, im Verein mit der optischen Aktivität, Verwendung finden, um Ricinusöl in anderen fetten Ölen nachzuweisen. Man schüttle zu diesem Zwecke das fragliche Öl, welches man zuvor zur besseren Kennzeichnung der bei Gegenwart von Ricinusöl entstehenden zwei Schichten mit etwas Alcannawurzel oder mit Pikrinsäure gefärbt hat, mit dem fünffachen Volum *Paraffinum liquidum*.

Bei der trockenen Destillation erleidet das Ricinusöl eine komplizierte Zersetzung, indem etwa ein Drittel des angewendeten Öles in Gestalt von Zersetzungsprodukten — Önanthol: $C^7H^{14}O$, Önanthsäure: $C^7H^{14}O^2$, Acroleïn: C^3H^4O, Wasser und festen Fettsäuren — übergeht, während zwei Drittel desselben als eine voluminöse, zähe, kautschukartige nach Thoms und Fendler aus Triundecylensäureanhydrid bestehende Masse in der Retorte zurückbleiben. Weit einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Destillation, wenn dieselbe bei vermindertem Drucke stattfindet (Krafft). Destilliert man Ricinusöl z. B. bei einem Drucke von nur 100 mm, so erhält man neben wenig wässeriger Flüssigkeit ein farbloses, öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen ein Drittel und ein Halb vom Volum des angewendeten Öles schwankt, während der Destillationsrückstand zu einer schwammigen Masse: $(C^{11}H^{20}O^2)^n$, erstarrt. Das übergegangene Öl besteht etwa zur Hälfte aus

Önanthol (s. S. 364), welches daraus nach dem Trocknen durch wiederholte Rektifikation, am besten im luftverdünnten Raume, leicht rein erhalten werden kann. Der Rest des öligen Destillats besteht im wesentlichen aus der der Ölsäurereihe angehörenden Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$, so daß die beiden Hauptzersetzungsprodukte, welche bei der Ricinusöldestillation auftreten, als unmittelbare Zersetzungsprodukte der Ricinölsäure erscheinen:

$$C^{18}H^{34}O^3 = C^7H^{14}O + C^{11}H^{20}O^2.$$

Wird das Ricinusöl mit Kalihydrat verseift und die ausgesalzene, getrocknete Seife vorsichtig destilliert, so wird ebenfalls als Hauptprodukt Önanthol gebildet. Destilliert man dagegen jene Kaliseife mit einem Überschusse von Kalihydrat und unterbricht die Destillation, sobald die Temperatur auf 250° gestiegen ist, so geht nur wenig Önanthol und Heptylalkohol über, wogegen als Hauptprodukt, unter Entwickelung von Wasserstoff, sekundärer Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (s. S. 288), und Methyl-Hexylketon: $C^8H^{16}O$ oder $CH^3—CO—C^6H^{13}$, gebildet werden. Als Destillationsrückstand verbleibt sebacinsaures Kalium: $C^8H^{16}(CO.OK)^2$ (Bouis):

$$C^{18}H^{33}KO^3 + KOH + H^2O = C^8H^{17}.OH + C^{10}H^{16}K^2O^4 + 2H$$
$$C^{18}H^{33}KO^3 + KOH + H^2O = C^8H^{16}O + C^{10}H^{16}K^2O^4 + 4H.$$

Um die Ricinusölsäure (Ricinöl- und Ricinisolsäure), welche in Gestalt ihres Glycerides, wie bereits erwähnt, in dem Ricinusöle vorhanden ist, frei darzustellen, verseift man das Ricinusöl mit Natronhydrat, löst die ausgesalzene und abgepreßte Seife in etwa der sechs- bis achtfachen Menge Wasser auf und fügt so viel Chlorcalciumlösung zu, daß etwa nur ein Drittel der ganzen Masse in das Calciumsalz verwandelt wird. Der hierdurch erzeugte Niederschlag, welcher hauptsächlich aus den Calciumsalzen der die Ricinusölsäure im Ricinusöl begleitenden Fettsäuren besteht, wird abfiltriert und das Filtrat alsdann vollständig mit Chlorcalciumlösung ausgefällt. Das so gewonnene ricinusölsaure Calcium ist hierauf, nach dem Abpressen, durch wiederholte Umkristallisation aus heißem Alkohol zu reinigen, dann mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und die abgeschiedene Ricinusölsäure mittels Äther aufzunehmen (Claus, Hassenkamp).

Die nach obigen Angaben gewonnene Ricinusölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$ (Oxyölsäure), ist ein dickflüssiges, blaßgelbliches, geruchloses, nicht ohne Zersetzung flüchtiges, zur Polymerisation neigendes, in Alkohol und Äther leicht lösliches, sauer reagierendes Öl vom spez. Gew. 0,946 bei 15°. Unter 0° erstarrt sie zu einer körnig-kristallinischen Masse, welche durch wiederholtes Abpressen in eine erst bei 16 bis 17° schmelzende Kristallmasse übergeht. Die reine Ricinusölsäure dürfte somit ein bei gewöhnlicher Temperatur fester und kristallisierbarer Stoff sein. Salpetrige Säure führt dieselbe in die isomere, in Nadeln kristallisierende, bei 25° schmelzende Ricinelaïdinsäure über. Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure sind rechtsdrehend.

Die nach obigen Angaben gewonnene rohe Ricinusölsäure scheint kein einheitliches Produkt, sondern möglicherweise ein Gemenge von zwei isomeren Säuren der Formel $C^{18}H^{34}O^3$, der Ricinölsäure und Ricinisolsäure, zu sein, wenigstens liefert dieselbe bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zwei isomere Trioxystearinsäuren: $C^{18}H^{33}(OH)^3O^2$, vom Schmelzp. 140 bis 142° und 110 bis 111° (Diëff, Hazura).

Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure liefert das Ricinusöl, ebenso die Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure normale Heptylsäure, Korksäure, Azelaïnsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure und andere zweibasische Säuren, sowie Nitrile der Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure.

Wird das Baryumsalz der Ricinusölsäure im luftverdünnten Raume in einer Retorte erhitzt, so zersetzt sich der größte Teil des angewendeten Salzes unter Bildung von Methyl-Hexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$. Aus dem in der Retorte verbleibenden Rückstande läßt sich durch Salzsäure ein Isomeres der Ricinusölsäure, die Ricinsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, abscheiden und durch Rektifikation im luftverdünnten Raume reinigen. Letztere bildet glänzende, bei 81° schmelzende Blättchen, die bei 15 mm Druck bei 250 bis 252° sieden (Krafft).

Ein weiteres Isomeres der Ricinusölsäure ist die Lichesterylsäure (s. dort), sowie vielleicht auch die in dem Quittenkernöl als Glycerid enthaltene, ebenfalls flüssige Säure: $C^{18}H^{34}O^3$ (R. Herrmann).

Werden Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure bei einem Drucke von 30 bis 50 mm destilliert, so findet je eine Abspaltung von Wasser und Bildung von Ricinstearolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, statt; die aus Ricinusölsäure gebildete Säure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die aus Ricinelaïdinsäure erhaltene bildet, aus Alkohol umkristallisiert, glänzende, tafelförmige, bei 53 bis 54° schmelzende Kristalle (Mangold).

Schüttelt man Ricinusölsäure oder Ricinelaïdinsäure mit Wasser zu einer Emulsion an und trägt alsdann in die im Wasserbade erhitzte Mischung Jod und Phosphor allmählich ein, so führt der gebildete Jodwasserstoff sie in ölige Jodstearidensäure: $C^{18}H^{33}JO^2$, über, die ihrerseits durch naszierenden Wasserstoff (Zink- und Salzsäure) in Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, umgewandelt wird (Claus, Hassenkamp):

$$C^{18}H^{34}O^3 + HJ = H^2O + C^{18}H^{33}JO^2$$
$$C^{18}H^{33}JO^2 + 4H = HJ + C^{18}H^{36}O^2.$$

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Ricinusöles ergibt sich durch die Farbe: farblos, mit einem Stich ins Gelbliche —, die nahezu vollständige Geruchlosigkeit, den milden, nur sehr wenig kratzenden Geschmack, das spez. Gew.: 0,960 bis 0,968 bei 15° —, und die Löslichkeit in 4 bis 5 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. bei 15°. Die Jodzahl des Ricinusöles beträgt 84 bis 86 (s. S. 714).

Schüttelt man 3 ccm Ricinusöl mit 3 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, so trete nach einigen Minuten nur eine bräunliche, jedoch keine schwarzbraune Färbung ein: fremde Öle, zu heiße Pressung.

Das Ricinusöl findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung, sowie nach Behandlung mit Schwefelsäure (s. unten) als Türkischrotöl in der Zeugdruckerei und Türkischrotfärberei Verwendung.

Künstliches Ricinusöl wird erhalten durch Erhitzen von 200 g Ricinusölsäure mit 42 g entwässertem Glycerin, unter Einleiten von CO^2, auf 280 bis 300°, bis nur noch wenig Wasserdampf entweicht. Dasselbe gleicht im wesentlichen dem naturellen Ricinusöl, gibt jedoch mit salpetriger Säure kein festes Ricinelaïdin (H. Meyer).

Trockenes Ricinusöl, Ricinussiccol, soll durch Mischen von Ricinusöl mit annähernd der gleichen Menge *Magnesia usta* und Wasser, darauffolgendes Eindampfen zur Trockne und Zerreiben des Rückstandes erhalten werden.

Floricinöl, Dericinöl, wird erhalten, wenn Ricinusöl so lange destilliert wird, bis etwa 5 Proz. überdestilliert sind. Der als Floricinöl bezeichnete Destillationsrückstand bildet ein gelblichbraunes, grün fluoreszierendes, dickflüssiges Liquidum vom spez. Gew. 0,950. Dasselbe ist mit Petroleumäther und flüssigem Paraffin, dagegen nicht mit starkem Alkohol mischbar. Es vermag, ähnlich wie Wollfett, große Mengen von Wasser aufzunehmen, be-

sonders wenn es mit 28 Proz. *Paraffinum solidum* zusammengeschmolzen ist (Nördlinger, Fendler).

Als **Solvin,** Polysolve, Sulfoleïnat ist die mit Ammoniak oder Ätznatron neutralisierte Sulfosäure der Ricinusölsäure von Müller-Jacobs arzneilich empfohlen worden.

Zur Darstellung dieser Präparate kühlt man 200 g Ricinusöl auf $+8^0$ ab, läßt 30 ccm Schwefelsäure von 1,821 (auf 10^0 abgekühlt) tropfenweise unter Umrühren zufließen und rührt alsdann so lange, bis die Temperatur auf 38 bis 40^0 gestiegen ist. Nach 12stündigem, ruhigem Stehen fügt man langsam eine Lösung von 50 g Soda in 400 ccm Wasser zu und läßt nach 24stündigem Stehen die wässerige Unterlauge durch einen Scheidetrichter abfließen. Die in dem Scheidetrichter verbleibende ölige, in Wasser lösliche Masse kann durch Lösen in Wasser und Ausschütteln mit Äther oder Ausscheiden durch Chlornatriumzusatz gereinigt werden. Nach der Neutralisation mit Ammoniak oder Natronlauge bildet die mit obigem Namen bezeichnete Masse ein gelbes, öliges Liquidum, welches in Wasser, Alkohol, Äther usw. löslich ist. Letzteres Liquidum besitzt ein großes Lösungsvermögen für Schwefel, Fette und viele andere in Wasser unlösliche Stoffe.

Das Solvin dürfte als das Natrium- oder Ammoniumsalz der Ricinusölsulfosäure: $C^{17}H^{32}\begin{cases}O.SO^3H\\CO.OH\end{cases}$, anzusehen sein.

In ähnlicher Weise läßt sich aus Mandelöl, Olivenöl und Ölsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure die Sulfosäure einer obiger Verbindung jedenfalls sehr nahestehenden Oxyölsäure: $C^{17}H^{32}\begin{cases}O.SO^3H\\CO.OH\end{cases}$, darstellen.

Diese rohen Sulfosäuren dienen als Türkischrotöl oder Tournantöl in der Färbereitechnik.

Zu den trocknenden Ölen gehören ferner: das im wesentlichen aus dem Glycerid der Linolsäure bestehende **Sonnenblumenöl** — Öl der Samen von *Helianthus annuus* —, welches ein spez. Gew. von 0,924 bis 0,926 bei 15^0 besitzt und bei -16^0 erstarrt; das **Traubenkernöl,** Öl der Kerne von *Vitis vinifera*, vom spez. Gew. 0,920 bei 15^0, welches Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$ (nach Ulzer und Zumpfe Trioleïn, Trilinoleïn und Triisolinoleïn), neben Tristearin und Tripalmitin enthält (Hüblsche Jodzahl 142,8); das Öl der **Kürbissamen** (von *Curcubita pepo*), spez. Gew. 0,923 bei 15^0 (Hüblsche Jodzahl 124,5); das Öl der **Wausamen** (von *Reseda luteola*); das Öl von *Madia sativa*; das Öl der Samen der **Pinus-** und **Abiesarten**; das **Öl der Bakulnüsse,** der Samen von *Aleurites moluccana* und *A. triloba* (Euphorbiaceae) vom spez. Gew. 0,940; das **Holzöl,** welches in China und Japan aus den Samen des Tungbaums, *Aleurites cordata* und *Elaeococca vernicia* gewonnen wird; dasselbe ist von gelber Farbe, hat die Konsistenz des Ricinusöls und zeigt ein spez. Gew. von 0,938; das Holzöl besteht nach Maquenne zu $^1/_4$ aus dem Glycerid der Ölsäure und zu $^3/_4$ aus den Glyceriden zweier isomeren Eleostearinsäuren: $C^{18}H^{30}O^2$, vom Schmelzp. 48 und 71^0 (Hüblsche Jodzahl 153 bis 156), dasselbe dient zur Herstellung des japanischen Lackes, da es noch viel rascher trocknet als Leinöl; das **Öl der Quittensamen** vom spez. Gew. 0,922, das Glycerid einer Säure $C^{18}H^{34}O^3$, sowie der Myristinsäure usw. enthaltend (Hüblsche Jodzahl 113); das **Curcasöl** der Samen von *Jatropha Curcas* vom spez. Gew. 0,920 bis 0,924, nach O. Klein die Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure enthaltend (Hüblsche Jodzahl 110); **Brombeerkernöl,** zu 12,6 Proz. durch Petroleumäther extrahierbar, ist ein grünlichgelb gefärbtes, rot fluoreszierendes Liquidum vom spez. Gew.

0,926; dasselbe besteht zu 80 Proz. aus dem Glycerid der Linolsäure, zu 18 Proz. aus Trioleïn und zu 2 Proz. aus Linolen- und Isolinolensäureglycerid (Krzizan); das **Himbeerkernöl,** zu 14,6 Proz. extrahierbar, ist dem Brombeerkernöl sehr ähnlich (Krzizan).

Unbestimmte fette Öle.

Als unbestimmte Öle bezeichnet man solche fette Öle, welche bezüglich ihres Verhaltens an der Luft in der Mitte stehen zwischen den trocknenden und den nicht trocknenden Ölarten.

Crotonöl.

Oleum crotonis, Oleum tiglii, Granatillöl.

Die von der Schale befreiten Samenkerne von *Croton tiglium*, einer im südlichen Asien einheimischen Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proz. fetten Öles, von denen etwas mehr als die Hälfte durch Auspressen gewonnen wird. Häufig geschieht jedoch die Darstellung des Crotonöles auch in der Weise, daß man die zerkleinerten Samen mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und den so erhaltenen Auszug nach dem Filtrieren durch Destillation von Schwefelkohlenstoff befreit. Auf letztere Weise wird die Gesamtmenge des in den Samen vorhandenen Öles gewonnen.

Von den nach beiden Bereitungsweisen gewonnenen Ölen ist das durch einfaches Auspressen erzeugte, nach der *Pharm. germ. Ed. IV,* anzuwendende als das wirksamere zu betrachten. Noch wirksamer ist das durch Alkohol ausgezogene und durch Destillation von Alkohol befreite Öl oder derjenige Teil des käuflichen Öles, welcher demselben durch Schütteln mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol entzogen wird.

Das Crotonöl ist ein braunes bis dunkelbraunes, dickflüssiges Öl von schwachem, eigentümlichem Geruche und scharfem, schmerzhaft brennendem Geschmacke! Auf der Haut ruft das Crotonöl schmerzhafte Entzündungen hervor. Innerlich angewendet, bewirkt es, selbst in sehr kleinen Dosen (0,03 bis 0,05 g), heftiges Laxieren, in etwas größerer Menge verursacht es starke Entzündung der Schleimhaut, ja sogar den Tod. Das spez. Gew. schwankt je nach der Bereitungsweise zwischen 0,940 und 0,950. Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich allmählich in eine dicke, zähe Masse. Bei Berührung mit salpetriger Säure oder mit Stickstoffdioxyd wird das Crotonöl nicht fest. Je nach dem Alter und der Bereitungsweise erfordert das Crotonöl bei 15° verschiedene Mengen absoluten Alkohols (30 bis 60 und mehr Teile) zur Auflösung. Meist mischt sich dasselbe klar mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols; in dieser Lösung erfolgt jedoch bei weiterem Alkoholzusatze eine mehr oder minder starke Ausscheidung. Das Crotonöl enthält Bestandteile, welche leicht in Alkohol löslich sind, neben solchen, die sich darin sehr schwer lösen, ohne daß jedoch hierdurch eine scharfe Trennung derselben möglich ist.

Das Crotonöl enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, Isobuttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), sowie anderer flüchtiger, der Ölsäurereihe angehörender Säuren. Ein kleiner Teil dieser Säuren scheint, namentlich in altem Crotonöl, im freien Zustande darin enthalten zu sein und hierdurch zum Teil die saure Reaktion desselben zu bedingen (Pelletier, Caventou, Buchner, Buchheim, Schlippe, Geuther, E. Schmidt u. a.). Die drastische Wirksamkeit des Crotonöles scheint auf dem Vorhandensein einer leicht zersetzbaren, öligen, nicht näher bekannten Substanz, welche den

Charakter einer schwachen Säure trägt, zu beruhen. Diese von Schlippe als Crotonol oder Crotonolsäure bezeichnete, chemisch kaum einheitliche Substanz ist zum Teil als Glycerid, zum Teil auch im freien Zustande in den Crotonsamen und dem daraus dargestellten Öl enthalten und kann beiden durch Extrahieren mit Alkohol entzogen werden.

Zur Darstellung der Crotonolsäure verrührt man den in Alkohol leicht löslichen, zuvor von Alkohol befreiten Teil des Crotonöls auf dem Wasserbade so lange innig mit heiß gesättigter Barythydratlösung, bis sich ein weißer, dicker Brei gebildet hat. Letzterer wird hierauf mit kaltem Wasser, zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Filter ausgewaschen und nach dem Abtropfen im Vakuum getrocknet. Die wasserfreie Masse wird alsdann wiederholt mit Äther extrahiert, wodurch ölsaures und crotonolsaures Baryum gelöst werden und nach dem Verdunsten des Äthers als gelbes, halbflüssiges Produkt zurückbleiben. Letzteres extrahiert man hierauf mit absolutem Alkohol, entfernt aus der hierdurch erzielten Lösung von crotonolsaurem Baryum das Baryum durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und verdunstet schließlich das Filtrat bei mäßiger Wärme. Die Crotonolsäure bildet eine schwach gelbliche, ölige Masse, welche stark reizend auf die Haut und stark abführend wirkt. Das Glycerid der Crotonolsäure, welches in neutral reagierendem Crotonöl enthalten ist, wirkt nicht irritierend. Da das käufliche Crotonöl, je nach seinem Alter, bald viel, bald wenig freie Crotonolsäure enthält, so ist es verständlich, daß dasselbe sehr verschieden wirken kann (Kobert).

Chemisch scheint die Crotonolsäure der Ricinusölsäure nahe zu stehen, wenigstens liefert ihr Natriumsalz bei der trockenen Destillation Önanthol und bei der Oxydation mit Salpetersäure Önanthsäure.

Die Crotonolsäure dürfte ebensowenig ein chemisch einheitlicher Stoff sein wie das Crotonharz: $C^{13}H^{18}O^4$, welches nach Dunstan und Boole der Träger der blasenziehenden Eigenschaften des Crotonöls ist. Zu dessen Darstellung soll der in Alkohol lösliche Teil des Crotonöls mit Bleioxyd und Wasser verseift und die alkoholische Lösung dieser Bleiseife mit Wasser fraktioniert gefällt werden. Das Crotonharz soll in der letzten Fällung enthalten sein. Durch Zerlegung derselben mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther oder Chloroform soll schließlich das Crotonharz als hellgelbe, bröckelige Masse resultieren.

Außer der Crotonolsäure bzw. dem Crotonharz enthält das Crotonöl noch einen flüchtigen, nicht näher bekannten, irritativen Stoff.

Prüfung. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* verlangt ein durch Auspressen bereitetes Crotonöl von 0,94 bis 0,96 spez. Gew., welches sich in dem doppelten Volum heißen absoluten Alkohols lösen soll. 2 Vol. Crotonöl mit einem Gemisch aus 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. Wasser kräftig geschüttelt, sollen auch nach ein bis zwei Tagen weder ganz, noch teilweise erstarren: fremde Öle. Die Hüblsche Jodzahl beträgt 102 bis 104.

Als Crotin bezeichnet Elfstrand ein Gemisch aus zwei giftigen Eiweißstoffen, Crotonglobulin und Crotonalbumin, welche den mit Äther erschöpften Crotonsamen durch Wasser entzogen werden; Alkohol scheidet dieselben aus dieser Lösung aus.

Sesamöl.

Oleum sesami.

Das Sesam- oder Flachsdotteröl wird aus den Samen von *Sesamum orientale*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa kultivierten Bignoniacee (Ausbeute 60 bis 70 Proz.), gewonnen. Es ist ein blaßgelbes bis

goldgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Öl vom spez. Gew. 0,921 bis 0,923 bei 15°. Bei —5° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse. In Berührung mit salpetriger Säure oder mit Stickstoffdioxyd färbt es sich zunächst rot und erstarrt schließlich zu einer rötlichen, festen Masse (s. Elaïdinprobe S. 718). Über sein Verhalten gegen Salpetersäure, Salpeter-Schwefelsäure, Salzsäure und Furfurol, Salzsäure und Zucker, sowie Zinnchlorür siehe S. 719 und 720. Über die chemische Natur des Sesambestandteils, welcher jene Reaktionen liefert, ist bisher nichts Näheres bekannt. Das von Villavecchia und Fabris aus Sesamöl dargestellte Sesamin: $C^{22}H^{24}O^{6}$, welches farblose, prismatische, bei 123° schmelzende Kristalle bildet, liefert jene Reaktionen nicht. Der die Furfurolreaktion liefernde Stoff ist hauptsächlich in der Schale der Sesamsamen und im heiß gepreßten Sesamöl enthalten. Ranzig gewordene Gemische aus Fett und 10 Proz. Sesamöl liefern die Sesamölreaktionen nicht mehr (Soltsien). Das Sesamöl ist schwach rechtsdrehend: 1,0° (bei 50 bis 60°; 200 mm Länge).

Das Sesamöl, welches in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften in der Mitte steht zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Ölen, dient als Speiseöl, zu kosmetischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Seife. Es setzt sich im wesentlichen aus den Glyceriden der Ölsäure und Linolsäure zusammen (Hazura, Grüssner). Die Köttstorfersche Verseifungszahl des Sesamöls beträgt 188 bis 192, die Hüblsche Jodzahl 105 bis 110.

Das Leindotteröl oder deutsche Sesamöl wird aus den Samen von *Camelina sativa* oder *Myagrum sativum* gewonnen. Es ist ein goldgelbes, fast geruchloses Öl vom spez. Gew. 0,925. Dasselbe nähert sich in seinem Verhalten noch mehr den trocknenden Ölen, als das echte Sesamöl. Es erstarrt erst bei —18°. Bei der Elaïdinprobe zeigt es auch die für das Sesamöl charakteristische Rotfärbung. Hüblsche Jodzahl 135 bis 142.

Bromipin und **Jodipin** sind arzneilich angewendete Brom- bzw. Jodadditionsprodukte des Sesamöls, welche durch Einwirkung von Brom bzw. von Chlorjod in Chloroformlösung auf dasselbe gebildet werden. Es findet hierbei eine Aufhebung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen der in diesem Öle enthaltenen ungesättigten Glyceride durch Addition von Brom bzw. Jod statt. Bromipin und Jodipin bilden gelbe, dicke, ölige Flüssigkeiten.

Bromipin findet mit einem Gehalt von 10 und 33,3 Proz. Brom, Jodipin mit einem Gehalt von 10 Proz. Jod (spez. Gew. 1,025) und 25 Proz. Jod (spez. Gew. 1,227) Verwendung.

Wollfett.

Das rohe Wollfett oder der Wollschweiß, welcher bei der Reinigung der Schafwolle in den Wollwäschereien in die Waschwässer hineingeht, besteht aus einem Gemenge von Seife, freien Fettsäuren, Fetten, Fettsäureverbindungen des Cholesterins und des Isocholesterins (Cholesterin- und Isocholesterinäthern), sowie der Ester kohlenstoffreicherer, cholesterinartiger Verbindungen. Um hieraus das reine, wasserfreie Wollfett, *Adeps lanae*, darzustellen, wird das rohe Wollfett durch Ätzalkalien oder Alkalicarbonate in eine Emulsion verwandelt und diese dann der Zentrifugierung unterworfen. Hierbei trennt sich diese Emulsion in eine untere, die Fettsäuren und Fette als Seife enthaltende Lösung und eine obere, die Cholesterinäther enthaltende, als Rahm abfließende Schicht. Das so gewonnene Rohlanolin wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und gewaschen, sodann mit Chlorcalciumlösung, behufs Überführung der demselben noch beigemengten Seife

in Kalkseife, vermischt und die von Wasser befreite Mischung dann mit siedendem Aceton extrahiert.

Letzteres löst nur die Cholesterinäther und hinterläßt dieselben nach dem Abdestillieren als gelbe, fettartige Masse, welche zur Entfernung von Riechstoffen noch mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oder anderen Oxydationsmitteln behandelt und durch Umschmelzen und Filtrieren schließlich noch gereinigt wird. Die Details der Darstellung des reinen Wollfettes entziehen sich der näheren Kenntnis.

Nach einer anderen Patentvorschrift werden die von den Waschmaschinen ablaufenden Wollwaschwässer nach ihrer Befreiung von Sand, Wollfasern usw. mit saurer Chlorcalciumlösung, deren Säuregehalt dem Alkalicarbonatgehalt der Waschwässer genau entspricht, gefällt. Der hierdurch ausgeschiedene „Suinter", ein Gemisch von Schmutzbestandteilen, Kalkseifen, sowie niedriger und höher schmelzenden Wollfetten, wird alsdann mit Wasser oder besser mit Salzlösungen von 1,02 bis 1,04 spez. Gew. einer Schlämmung unterworfen und hierdurch in ein zwischen 25 und 30° schmelzendes Wollfett (A) und in ein Gemisch aus Kalkseifen und höher schmelzenden Wollfetten (B) getrennt. A dient dann weiter zur Darstellung des arzneilich verwendeten Wollfettes, B zur Gewinnung von Schmiermaterial.

Eigenschaften. Das wasserfreie, reine Wollfett, *Adeps lanae*, bildet eine gelbliche, fast geruchlose, eigentümlich klebrige, salbenartige Masse, welche bei 40 bis 42° schmilzt. Das spez. Gew. beträgt bei 15° 0,935 bis 0,940, bei 100° 0,890 (Wasser von 100° = 1). Das wasserfreie Wollfett vermag mehr als das doppelte Gewicht Wasser beim Verreiben aufzunehmen, ohne dadurch seine gleichmäßige, salbenartige Beschaffenheit zu verlieren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich, dagegen leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Das arzneilich verwendete Wollfett setzt sich im wesentlichen aus Äthern des Cholesterins: $C^{27}H^{45}.OH$, und des Isocholesterins: $C^{26}H^{43}.OH$, mit verschiedenen Fettsäuren: $C^{27}H^{45}.OR^{I}$ und $C^{26}H^{43}.OR^{I}$ (R^{I} = einwertiges Säureradikal, besonders der Cerotinsäure: $C^{26}H^{51}O$ [1]), weniger der Carnaubasäure: $C^{24}H^{47}O$, der Stearinsäure: $C^{18}H^{35}O$, der Palmitinsäure: $C^{16}H^{31}O$, der Myristinsäure: $C^{14}H^{27}O$, der Capronsäure: $C^{6}H^{11}O$, der Isovaleriansäure: $C^{5}H^{9}O$, der Normalbuttersäure: $C^{4}H^{7}O$, der Ölsäure: $C^{18}H^{33}O$ usw.) zusammen. Dasselbe liefert daher die unter Cholesterin angegebenen Reaktionen. Durch wässerige Kalilauge wird das Wollfett nicht verseift, sondern erst durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Eine genaue Bestimmung der Verseifungszahl ist daher mit Schwierigkeiten verknüpft. Das Wollfett zeichnet sich durch große Beständigkeit, sowie durch leichte Resorbierbarkeit durch die Haut aus. Ob außer den zusammengesetzten Äthern des Cholesterins und Isocholesterins noch Ester kohlenstoffreicherer Alkohole in dem arzneilich angewendeten Wollfette vorkommen, wie es in dem Rohwollfette der Fall ist, ist vorläufig nicht sicher bekannt. Aus den schwer verseifbaren Anteilen

---

[1]) Nach Darmstädter und Lifschütz treten in manchen Wollfetten weniger die Cholesterin- und Isocholesterinäther der Cerotinsäure, als die der Carnaubasäure und der Lanocerinsäure in den Vordergrund. Die Lanocerinsäure: $C^{30}H^{60}O^{4}$, bildet mikroskopische, bei 104 bis 105° schmelzende Blättchen, die beim Kochen mit Salzsäure ein bei 86° schmelzendes Lacton: $C^{30}H^{58}O^{3}$, liefern.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Wollfette des Handels scheint überhaupt eine verschiedene zu sein. Marchetti fand in dem Wollfette auch einen Alkohol $C^{12}H^{24}O$, vom Schmelzp. 102 bis 104°, Lanolinalkohol.

des rohen Wollfettes, dem Wollwachs, wurden von Darmstädter und Lifschütz, außer den oben genannten Estern, noch Ester isoliert, welche bei der Verseifung Cerylalkohol: $C^{26}H^{53}.OH$ (s. S. 290), Carnaubylalkohol: $C^{24}H^{49}.OH$ (bei 68 bis 69° schmelzend), Lanopalminsäure: $C^{16}H^{32}O^3$ (bei 87 bis 88° schmelzend), Lanocerinsäure und deren Lacton (s. S. 736), Myristinsäure und andere Säuren lieferten.

Prüfung. Die Reinheit des wasserfreien Wollfetts ergibt sich zunächst durch die gelblichweiße bzw. blaßgelbe Farbe, den kaum wahrnehmbaren Geruch, den Schmelzpunkt: 40 bis 42°, und die Löslichkeit in Äther und Chloroform. Mit der zweifachen Menge Wasser sei es beim Verreiben mischbar, ohne hierdurch seine salbenartige Beschaffenheit zu verlieren.

Werden 10 g Wollfett mit 50 g Wasser unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, so scheide sich dasselbe nach dem Erkalten als blaßgelbliche Schicht wieder ab und sei die darunter befindliche wässerige Flüssigkeit vollkommen klar und farblos. 10 ccm der durch ein feuchtes Filter filtrierten wässerigen Schicht zeigen neutrale Reaktion und werden durch zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) bleibend rot gefärbt. Beim Verdampfen auf einem Uhrglase hinterlassen 10 ccm dieses Filtrates keinen wägbaren Rückstand (Glycerin usw.).

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele das Wollfett keinen Geruch nach Ammoniak. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten werde das alkalische Filtrat durch Salzsäure nicht getrübt (Fette).

1 g des wasserfreien Wollfettes mit 20 ccm absoluten Alkohols gekocht, liefere nach dem Erkalten ein Filtrat, welches auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Silbernitratlösung (1 : 10) weder in der Kälte, noch bei gelindem Erwärmen getrübt wird: Chlorverbindungen.

Nach dem Auflösen von 2 g wasserfreien Wollfetts in 20 g säurefreiem Äther darf diese Lösung, nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, höchstens 0,1 ccm einer $^1/_{10}$-normalen alkoholischen Kalilösung zur Erzeugung einer bleibenden Rosafärbung erfordern.

Beim Veraschen hinterlasse das Wollfett nicht mehr als 0,1 Proz. feuerbeständigen Rückstand. Letzterer reagiere nicht alkalisch.

Das wasserhaltige Wollfett, Lanolin, besteht aus einer Mischung von 75 Tln. wasserfreien Wollfetts und 25 Tln. Wasser. Dasselbe bildet eine weißliche, geruchlose, neutral reagierende, salbenartige Masse. Beim Kneten mit Wasser vermag das Lanolin noch das doppelte Gewicht Wasser aufzunehmen, ohne seine salbenartige Konsistenz zu verlieren. Werden 10 g davon in einem Bechergläschen, schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet (s. Butter, S. 689), so betrage der Gewichtsverlust höchstens 2,6 g. Das restierende wasserfreie Wollfett entspreche alsdann in seinen Eigenschaften den vorstehenden Anforderungen.

Thilanin bildet eine braune, dem *Oleum lini sulfuratum* ähnlich riechende, salbenartige Masse, welche etwa 3 Proz. Schwefel enthält. Dasselbe wird ähnlich, wie das *Oleum lini sulfuratum*, durch Erhitzen von wasserfreiem Wollfett mit Schwefel dargestellt.

Lanoform ist ein formaldehydhaltiges, Lanesin ein aluminiumacetathaltiges Wollfett, Byrolin ein Gemisch einer Lösung von 20 g Borsäure in 100 g Glycerin und 50 g Wasser mit 350 g wasserfreiem Wollfett und 150 g Olivenöl.

Cholesterin: $C^{27}H^{45}.OH + H^2O$, findet sich im Eidotter (Lecanu), in der Galle (Gmelin), in den Gallensteinen (Cholesterinsteinen), im Blut (Boudet), im Gehirn (Gmelin), in der Nervensubstanz (Baumstark), in

der Milch (Schmidt-Mülheim), in der Butter (A. Bömer), im Wollfett (E. Schulze) und, wie es scheint, in allen tierischen Fetten. Im Pflanzenreiche ist das Cholesterin bisher mit Sicherheit nur in den unreifen Zuckerrüben nachgewiesen (v. Lippmann[1]).

Die Frage nach der Herkunft bzw. der Entstehung des im tierischen Organismus allgemein verbreiteten Cholesterins ist noch nicht endgültig entschieden. Es ist möglich, daß dasselbe mit der Nahrung in den tierischen Organismus gelangt, wobei die in der Pflanzenkost enthaltenen Phytosterine eine Umwandlung erfahren. Mit den Fetten, den Kohlehydraten und den Eiweißstoffen bzw. deren Umwandlungsprodukten hat das Cholesterin chemisch nichts zu tun. Dagegen scheint es in Beziehung zu der in der Galle enthaltenen Cholsäure zu stehen, welche vielleicht ein Oxydationsprodukt des Cholesterins ist. Das Cholesterin wird aus dem tierischen Organismus zum Teil durch die Epidermis, zum Schutze derselben, als Ester abgeschieden, zum Teil gelangt es mit der Galle in den Darm, wo es unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien zu Koprosterin (s. S. 739) reduziert und dann mit den Faeces ausgeschieden wird. In dem tierischen Organismus selbst spielt das Cholesterin eine gewisse entgiftende Rolle, indem es die roten Blutkörperchen vor der Einwirkung hämolytisch wirkender Substanzen, wie der Saponine, des Solanins, des Schlangengiftes usw., schützt.

Das Cholesterin kann der nach der Verseifung cholesterinhaltiger Fette resultierenden Seife durch Extraktion mit Chloroform oder Äther entzogen werden (s. S. 698). Zweckmäßiger ist es, jene Seife durch Fällung ihrer wässerigen Lösung mit Chlorcalcium zunächst in eine Kalkseife zu verwandeln und letztere, nach dem Austrocknen, mit Chloroform oder Äther zu extrahieren. Das auf diese Weise resultierende Rohcholesterin ist schließlich durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen. Den gepulverten Gallensteinen kann das Cholesterin direkt durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Dasselbe kristallisiert in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Täfelchen, welche in heißem Alkohol (1:9), Äther, Chloroform und Eisessig, nicht dagegen in Wasser löslich sind. Über Schwefelsäure und bei 100° verliert das Cholesterin sein Kristallwasser. Es schmilzt wasserfrei bei 148,5° und siedet fast ohne Zersetzung gegen 360°. Das Cholesterin trägt den Charakter eines einatomigen, sekundären Alkohols. Durch Erhitzen mit Säurechloriden oder mit den Säuren selbst (im letzteren Falle auf 200°) läßt es sich daher in zusammengesetzte Äther verwandeln. Der Essigsäure-Cholesterinäther: $C^{27}H^{45}.OC^2H^3O$, schmilzt bei 114°; der Benzoësäure-Cholesterinäther: $C^{27}H^{45}.OC^7H^5O$, bei 146° (s. S. 77). Brom verwandelt das Cholesterin (in CS^2 gelöst) in Cholesterindibromid: $C^{27}H^{46}OBr^2$; farblose, in Alkohol schwer lösliche, beim Erhitzen verkohlende Nadeln. Das Cholesterin ist linksdrehend: für wasserfreies Cholesterin in ätherischer Lösung (2:100), bei 15° ist $\alpha_{[D]} = -31{,}12°$, in Chloroformlösung $= -36{,}61°$. Aus Chloroform kristallisiert es wasserfrei, aus Alkohol und Äther dagegen wasserhaltig ($+ H^2O$). Durch Einwirkung des Lichtes erleidet das Cholesterin eine Veränderung.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder P^2O^5 entstehen isomere Kohlenwasserstoffe, Cholesterilene: $C^{27}H^{44}$. PCl^5 führt das Cholesterin beim Verreiben in Cholesterylchlorid: $C^{27}H^{45}Cl$, über; farblose, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 97°. Natrium reduziert das Chole-

[1]) In den unverseifbaren Anteilen des Zuckerrübenfettes fand A. Rümpler ein optisch inaktives, gegen 117° schmelzendes Cholesterin, Betacholesterin: $C^{27}H^{46}O$, welches aus Äther-Alkohol wasserfrei in Nadeln kristallisiert.

sterylchlorid in siedender Amylalkohollösung zu Cholesten: $C^{27}H^{46}$; farblose, bei 89 bis 90° schmelzende Nadeln, welche in Chloroformlösung zwei Atome Brom addieren, unter Bildung von α- und β-Cholestendibromid: $C^{27}H^{46}Br^2$, vom Schmelzp. 141°, bezüglich 106°. Die Hüblsche Jodzahl des Cholesterins beträgt 66 bis 67.

Natrium führt in siedender Amylalkohollösung das Cholesterin in das damit isomere, gesättigte Cholestanol: $C^{27}H^{46}O$, über; dünne, bei 126 bis 127° schmelzende Prismen, welche kein Brom mehr addieren und die Cholesterinreaktionen nicht mehr liefern (A. Windaus). Beim Erhitzen mit Kupferoxyd auf 280 bis 300° geht das Cholesterin in ein Keton, das Cholestenon: $C^{27}H^{44}O$, über (Schmelzp. 76°). Durch Oxydation wird letzteres in eine einbasische Säure $C^{26}H^{42}O^3$ und in eine dreibasische Säure $C^{26}H^{42}O^6$ verwandelt. Das Cholesterin steht zu den Terpenen in Beziehung. Dasselbe ist als ein komplizierter, einfach ungesättigter Terpenalkohol anzusprechen, dessen OH-Gruppe in einem hydrierten Ring, und zwar zwischen zwei CH^2-Gruppen steht. Die Doppelbindung befindet sich in einer endständigen Vinylgruppe: $-CH=CH^2$. Ferner enthält das Cholesterin eine Isopropylgruppe: $-CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, sowie vier gesättigte, hydrierte Kohlenstoffringe (A. Windaus).

Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Cholesterin intensiv rot, bei Gegenwart von wenig Jod violett, blau, grün und zuletzt rot (Meckel, Moleschott). Fügt man konzentrierte Schwefelsäure zur Lösung des Cholesterins in Chloroform, so färbt sich letzteres alsbald tiefrot, während die darunter befindliche Schwefelsäure grünlichgelb fluoresziert. Läßt man die Chloroformlösung in einem Porzellanschälchen verdunsten, so tritt zunächst eine blaue, dann eine grüne und schließlich eine grünlichgelbe Färbung ein (Hesse, Salkowski). Tropft man konzentrierte Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Cholesterin in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung vorübergehend rosenrot, dann intensiv blau (Liebermann). Bringt man in ein Schälchen etwas Cholesterin mit wenig Eisenchloridlösung, wenig Salzsäure und etwas Chloroform zusammen, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne oder bis sich der Rand anfängt violett zu färben, läßt dann abkühlen, setzt abermals etwas Chloroform zu, läßt eindunsten und erhitzt dann, so färbt sich der Inhalt des Schälchens violett, dann blauviolett und schließlich schmutzig grün (Schiff). Wird Cholesterin in Eisessig gelöst, die Lösung mit etwas Acetylchlorid und Chlorzink versetzt und hierauf einige Minuten lang gekocht, so tritt eine eosinrote Färbung auf, nach Tschugaeff noch in einer Verdünnung von 1:80000.

Koprosterin: $C^{27}H^{48}O$, Stercorin, findet sich als Reduktionsprodukt des Cholesterins in den menschlichen Faeces. Lange, feine Nadeln, die bei 95 bis 96° schmelzen und in den Reaktionen dem Cholesterin ähneln. Rechtsdrehend (Bondzynski, Humnicki, Austin Flint). Acetylkoprosterin bildet Nadeln vom Schmelzp. 85°. In den Faeces der Pferde ist ein weiteres Reduktionsprodukt des Cholesterins, das Hippokoprosterin: $C^{27}H^{54}O$, enthalten. Dasselbe scheidet sich aus Alkohol als Gallerte aus, die aus kleinen, bei 74 bis 75° schmelzenden Nadeln besteht. In den Reaktionen verhält es sich dem Cholesterin ähnlich.

Isocholesterin: $C^{26}H^{44}O$, ist neben Cholesterin im Wollfett (E. Schulze), sowie im Südafrika-Rubber aus Euphorbiaarten (N. H. Cohen) enthalten. Es kristallisiert aus Äther oder Aceton in feinen, bei 138° schmelzenden Nadeln, die mit Chloroform und Schwefelsäure keine Cholesterinreaktion geben. Aus Alkohol scheidet es sich gallertartig ab. Benzoylisocholesterin schmilzt

bei 193 bis 195°. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt Isocholesterin alsbald eine gelbe, bezüglich rotgelbe Färbung; die Flüssigkeit zeigt grüne Fluorescenz. Rechtsdrehend. Nach Darmstädter und Lifschütz wird das Isocholesterin beim Kochen mit Eisessig und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder etwas Chlorzink in Cholesterin verwandelt. Hiernach müßte dann dem Isocholesterin auch die Formel $C^{27}H^{46}O$ zukommen.

Phytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, ist in den Samen des Mais, der Erbsen und der Herbstzeitlose, sowie in den Bohnen, in der Hydrastiswurzel und, wie es scheint, in allen pflanzlichen Fetten enthalten. Glänzende, bei 137° schmelzende Blättchen oder Nadeln (s. S. 699), welche die Reaktionen des Cholesterins geben. Linksdrehend. Das aus den pflanzlichen Fetten isolierte „Phytosterin" dürfte zum Teil identisch mit Sitosterin (s. unten) bzw. mit Gemischen von Sitosterin und Stigmasterin sein.

Paraphytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, findet sich neben Phasol in den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris*. Glänzende, dem Phytosterin sehr ähnliche, bei 149 bis 150° schmelzende Blättchen. Linksdrehend. Das Phasol: $C^{15}H^{24}O$, kristallisiert in kleinen, glänzenden Tafeln, die bei 189 bis 190° schmelzen. Rechtsdrehend. Paraphytosterin und Phasol liefern ähnliche Reaktionen wie das Cholesterin (Likiernik).

Lupeol: $C^{26}H^{42}O$ oder $C^{31}H^{50}O$ (?), ist in den Samenschalen von *Lupinus albus* und *luteus*, in der Rinde von *Roucheria Griffitthiana*, in den römischen Kamillen (Anthesterin), in der Balata, im Bresk, sowie im Harze verschiedener Guttaperchaarten enthalten. Dasselbe bildet lange, farblose Nadeln, welche bei 210° schmelzen. Rechtsdrehend. Benzoyllupeol schmilzt bei 270°. 0,01 g in 5 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit zehn Tropfen Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, ruft zunächst eine rötliche, nach Verlauf von einer halben Stunde eine violettrote Färbung hervor (Likiernik, Sack, Cohen, van Romburgh u. a.).

Sitosterin: $C^{27}H^{46}O + H^2O$, ist neben Parasitosterin: $C^{27}H^{46}O + H^2O$, nach Burian im Fette der Weizen- und Roggenkeime enthalten. Blättchen, bei 137,5° bzw. 127,5° schmelzend. Linksdrehend, die Cholesterinreaktionen liefernd. Durch Reduktion mit Natrium in siedender Amylalkohollösung liefert das Sitosterin Dihydrositosterin: $C^{27}H^{48}O$, welches in Nadeln oder rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 175° kristallisiert (Windaus, Hauth). Acetylsitosterin schmilzt bei 127°; dasselbe addiert zwei Atome Brom.

Stigmasterin: $C^{30}H^{48}O + H^2O$, ist neben Sitosterin in den Calabarbohnen (Windaus, Hauth) und im Kokosfett (Matthes, Rohdich) enthalten. Farblose, bei 170° schmelzende Kristalle, welche in der Form der des typischen Phytosterins (s. S. 699) gleichen. Linksdrehend, die Cholesterinreaktionen liefernd. Acetylstigmasterin schmilzt bei 141°; dasselbe addiert 4 Atome Brom, Schmelzp. 211°.

Paracholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, findet sich in der Lohblüte *Äthalium septicum*. Seideglänzende, bei 134° schmelzende Nadeln, welche die Reaktionen des Cholesterins geben. Linksdrehend (Reinke, Rodewald).

Caulosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, ist in den Wurzeln und dem hypocotylen Gliede der im Dunkeln gezogenen Keimlinge der gelben Lupinen enthalten. Schmelzp. 158 bis 159°. Linksdrehend. Gibt mit $CHCl^3$ und H^2SO^4 Cholesterinreaktion (Schulze, Barbieri).

Spongosterin: $C^{27}H^{42}O + H^2O$, findet sich im Meerschwamm. Glänzende, bei 123 bis 124° schmelzende Blättchen. Linksdrehend (Henze).

Ergosterin: $C^{27}H^{42}O + H^2O$, ist nach Tanret neben Fungisterin: $C^{25}H^{40}O + H^2O$, in dem Mutterkorne enthalten. Farblose, wasserfrei bei

165° schmelzende Kristalle, welche sich ähnlich wie das Cholesterin verhalten. Linksdrehend. Fungisterin schmilzt bei 144°; linksdrehend. Ähnliche, dem Ergosterin und Fungisterin nahestehende Cholesterine scheinen auch in anderen Pilzen und in den Kryptogamen (Bierhefe, *Mucor mucedo*, *Lobaria pulmonacea*) vorzukommen (Gérard). Das Hefecholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, bildet farblose, bei 159° schmelzende Blättchen, die sich am Lichte gelb färben. Mit Chloroform und Schwefelsäure liefert es Cholesterinreaktion (Hinsberg, Roos). Die Kryptogamen-Cholesterine färben Schwefelsäure rot; nach Zusatz von Wasser tritt jedoch eine grüne Ausscheidung ein (Gérard).

Ein höheres Homologes des Cholesterins: $C^{28}H^{48}O$, ist in dem Insektenpulver, den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium*, enthalten. Feine, bei 170 bis 176° schmelzende Nadeln, welche die Reaktionen des Cholesterins zeigen (Zuco).

Zu den Cholesterinen scheinen noch verschiedene andere, im Tier- und Pflanzenreich vorkommende Stoffe zu gehören, wie z. B. das Ambraïn: $C^{25}H^{48}O$, der Ambra, welches nach Pelletier feine, bei 36° schmelzende Nadeln bildet, das in farblosen Nadeln kristallisierende Castorin des Castoreums, das Excretin: $C^{20}H^{36}O$, der menschlichen Faeces (vielleicht identisch mit Koprosterin, s. oben), das Phrenosterin des Gehirns (Thudichum), das in Nadeln vom Schmelzp. 152° kristallisierende Buphonin: $C^{34}H^{54}O^2$, welches neben amorphem Buphotalin: $C^{34}H^{46}O^{10}$, in der Haut der Kröten enthalten ist (Faust), das Quebrachol, das Cupreol, das Cinchol, das Hydrocarotin usw. Diese cholesterinähnlichen Stoffe können aus dem Ätherextrakte der betreffenden Materialien in einer ähnlichen Weise isoliert werden wie das Cholesterin aus den tierischen Fetten (s. oben), bezüglich den Ätherextrakten tierischer Stoffe. Das gleiche gilt für das Phytosterin usw.

Quebrachol: $C^{20}H^{34}O + xH^2O$, ist in der weißen Quebrachorinde enthalten. Farblose Kristalle vom Schmelzp. 125°. Linksdrehend. Verhält sich gegen $CHCl^3$ und H^2SO^4 ähnlich wie Cholesterin (Hesse).

Cupreol: $C^{20}H^{34}O + H^2O$, findet sich in den Cupreachinarinden und in echten Chinarinden vor. Lange Nadeln vom Schmelzp. 140°. Linksdrehend. Gibt mit $CHCl^3$ und H^2SO^4 Cholesterinreaktion (Hesse).

Cinchol: $C^{20}H^{34}O + H^2O$, Cholestol, Cinchocerotin, ist in allen echten und einigen unechten Chinarinden enthalten. Blättchen vom Schmelzp. 139°. Linksdrehend. Liefert Cholesterinreaktionen (Hesse).

In Beziehung zu den Phytosterinen scheint auch das Hydrocarotin der Mohrrübe (s. dort), Schmelzp. 137,5°, und das Cholesterol: $C^{26}H^{44}O$, der Wurzel von *Hygroptila spinosa*, Schmelzp. 184° (Warden), zu stehen.

δ) Äther zwei- und dreibasischer Säuren.

Von den zusammengesetzten Äthern (s. S. 655) zwei- und dreibasischer Säuren sind nur solche mit einwertigen Alkoholradikalen bekannt. Dieselben entstehen im allgemeinen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der zu ätherifizierenden Säure in dem betreffenden Alkohole (s. S. 656).

Oxalsäure-Methyläther: $\begin{matrix} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OCH^3 \end{matrix}$, kann auch durch Destillation von Kaliumoxalat, Methylalkohol und Schwefelsäure oder durch Lösen von entwässerter Oxalsäure in siedendem Methylalkohol (s. S. 206) gewonnen werden. Er kristallisiert in glänzenden, bei 54° schmelzenden Blättern. Er

siedet bei 163°. Der Oxalsäure-Äthyläther: $\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$, ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0824 bei 15°, welche bei 186° siedet. Zur Darstellung des Oxalsäure-Äthyläthers erhitzt man ein Gemisch aus 3 Tln. bei 100° entwässerter Oxalsäure und 2 Tln. absoluten Alkohols in einer Retorte langsam auf 100° und dann allmählich auf 125 bis 130°. Hierauf leitet man den Dampf von 2 Tln. absoluten Alkohols in langsamem Strome auf den Boden der Retorte und unterwirft dann das Liquidum der Destillation, wobei die bei 182 bis 186° übergehenden Anteile als Oxalsäure-Äthyläther aufzufangen sind (R. Fittig).

Malonsäure-Methyläther: $CH^2\begin{cases}CO.OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, siedet bei 180°; spez. Gew. 1,135 bei 22°. Malonsäure-Äthyläther: $CH^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, siedet bei 195 bis 198°; spez. Gew. 1,062 bei 15°. Über die Darstellung desselben s. S. 518. In dem Malonsäure-Äthyläther lassen sich ein und zwei Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzen, und zwar am geeignetsten durch Zusatz von einem, bezüglich 2 Mol. Natriumäthylat (durch Lösen von 1 Tl. Natrium in 10 Tln. absoluten Alkohols zu bereiten). Der hierdurch entstehende Mono-, bezüglich Dinatriummalonsäure-Äthyläther dient zu den Malonsäuresynthesen (s. S. 506).

Bernsteinsäure-Methyläther: $C^2H^4\begin{cases}CO.OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, ist eine kristallinische, bei 18° schmelzende, bei 195° siedende Masse; Bernsteinsäure-Äthyläther: $C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, eine bei 217° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0718 bei 0°. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine im Wasserbade erhitzte Mischung von 20 Tln. Bernsteinsäure und 8 Tln. Alkohol von 95 Proz. und schließlichen Zusatz von Wasser darstellbar.

Der Tricarballylsäure-Äthyläther: $C^3H^5(CO.OC^2H^5)^3$, siedet gegen 300°.

Die Äthersäuren (s. S. 637), welche sich von den zwei- und dreibasischen organischen Säuren ableiten, sind im freien Zustande nur wenig beständig. Ihre Kaliumsalze entstehen durch Einwirkung der alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Ätzalkali oder von Kaliumacetat auf die entsprechenden neutralen Äther, bezüglich deren Lösung in Alkohol.

Äthyloxalsäure: $\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$, entsteht neben Oxalsäureäthyläther beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Äthylalkohol. Leicht zersetzbare, nur unter stark vermindertem Druck destillierbare Flüssigkeit.

ε) Äther der Alkoholsäuren.

Die zusammengesetzten Äther der Säuren der Milchsäurereihe entstehen durch Erhitzen eines Gemenges der zu ätherifizierenden Säure oder besser noch ihres Anhydrides mit dem betreffenden Alkohol auf 200°.

Der Glycolsäure-Äthyläther: $CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, durch Erhitzen von Monochloressigsäureäthyläther, Natriumacetat und Alkohol auf 150° dargestellt, siedet bei 160°; der Äthylidenmilchsäure-Äthyläther: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, durch Erhitzen von Milchsäure, die zuvor bei 140 bis 150° entwässert ist,

mit absolutem Alkohol auf 170° dargestellt, bei 156°. Isomer mit diesen neutralen Äthern sind die den Charakter einer einbasischen Säure tragenden alkylierten Säuren der Milchsäurereihe, d. h. Alkoholsäuren, in denen nur der Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch ein einwertiges Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$ Glycolsäure-Äthyläther

$CH^2\begin{cases}OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$ Äthylglycolsäure.

Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Natriumalkylate auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$CH^2Cl—CO.OH + C^2H^5.ONa = NaCl + CH^2\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OH\end{cases}$$

Monochloressigsäure Natriumäthylat Äthylglycolsäure.

Läßt man die Natriumalkylate auf die Äther der halogensubstituierten Fettsäuren einwirken, so entstehen ätherartige Verbindungen, welche aufzufassen sind als Alkoholsäuren, in denen der Wasserstoff sowohl des Alkohol-, als auch des Säurehydroxyls durch Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

$$C^2H^4Cl—CO.OC^2H^5 + C^2H^5.ONa = NaCl + C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$$

Monochlorpropionsäure-Äthyläther Natriumäthylat Äthylmilchsäure-Äthyläther.

Äpfelsäure-Äthyläther: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, entsteht bei der Sättigung einer erwärmten alkoholischen Lösung von Äpfelsäure mit trockenem Chlorwasserstoff als eine unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Äpfelsäure-Triäthyläther: $C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf den Äpfelsäure-Diäthyläther; Siedep. 119° bei 15 mm Druck.

Weinsäure-Äthyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, wird gebildet bei der Sättigung einer abgekühlten alkoholischen Lösung von Weinsäure (1:1) mit trockenem Chlorwasserstoff. Derselbe ist eine nur bei vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit. Der Weinsäure-Methyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, wird in analoger Weise aus Weinsäure und Methylalkohol dargestellt. Kristallinische, bei 48° schmelzende Masse. Der saure Weinsäure-Äthyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, entsteht als eine zerfließliche, kristallinische Masse beim Verdunsten einer heißen Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Citronensäure-Äthyläther: $C^3H^4(OH)(CO.OC^2H^5)^3$, wird entsprechend den Äthern der Äpfel- und Weinsäure dargestellt. Er bildet eine farblose, unter geringer Zersetzung bei 283° siedende Flüssigkeit. Der Citronensäure-Methyläther: $C^3H^4(OH)(CO.OCH^3)^3$, schmilzt bei 79°. Durch Einwirkung von starkem, wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur werden die Äther der Citronensäure in Citramid: $C^3H^4(OH)(CO.NH^2)^3$, verwandelt. Farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle, welche bei 210 bis 215° unter Zersetzung schmelzen.

n) Acrylverbindungen.

Mit dem Namen „Acrylverbindungen“ faßt man eine Gruppe organischer Stoffe zusammen, welche sich von den Kohlenwasser-

stoffen der Äthylenreihe, den Olefinen (s. S. 138), in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die Verbindungen der Fettkörperklasse von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, den Paraffinen. In den Acrylverbindungen sind daher, ebenso wie in den Olefinen, zwei Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung vereinigt, während in den Gliedern der Fettkörpergruppe sich sämtliche Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung befinden (s. S. 49). Die Acrylverbindungen unterscheiden sich, infolge der Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome, von den entsprechenden Gliedern der Fettkörperklasse durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff:

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
|	|	|	|
CH	CH^2	CH	CH^2
||	|	||	|
CH^2	CH^3	CH^2	CH^3
Allylalkohol	Propylalkohol	Acrylsäure	Propionsäure.
$C^3H^5.OH$	$C^3H^7.OH$	$C^2H^3—CO.OH$	$C^2H^5—CO.OH$.

Durch Behandlung mit naszierendem Wasserstoff, namentlich bei Gegenwart von Platinmohr, werden einige der Acrylverbindungen, unter Aufhebung der doppelten Bindung, direkt in die korrespondierenden Glieder der Fettkörpergruppe übergeführt. Leichter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

Mit Halogenwasserstoff und mit den Halogenen selbst, besonders mit Brom, verbinden sich die Acrylverbindungen, ähnlich wie die Olefine (s. S. 140), direkt durch einfache Addition, unter Aufhebung der doppelten Bindung und Bildung von Halogensubstitutionsprodukten der entsprechenden Fettkörper, z. B.:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{C^3H^5.OH} + HCl = \underset{\text{Monochlorpropylalkohol}}{C^3H^6Cl.OH}$$

$$\underset{\text{Ölsäure}}{C^{18}H^{34}O^2} + 2\,Br = \underset{\text{Dibromstearinsäure.}}{C^{18}H^{34}Br^2O^2}$$

1. Alkohole: $C^nH^{2n-1}OH$.

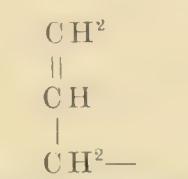
Die einatomigen Alkohole der Acrylreihe, die Enole oder Olefinalkohole, sind anzusehen als Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt ist. Je nach der Stellung der OH-Gruppe unterscheidet man auch hier zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen (s. S. 196 u. f.). Das kohlenstoffärmste Glied dieser Alkoholreihe, der Vinylalkohol: $C^2H^3.OH$ oder $CH^2=CH.OH$, scheint als solcher nicht existenzfähig zu sein, da bei allen Reaktionen, wo die Bildung desselben zu erwarten wäre, stets der damit isomere Acetaldehyd: $CH^3—CHO$, entsteht. Das gleiche gilt für die übrigen ungesättigten Alkohole, welche die Hydroxylgruppe: OH, an eines der beiden, durch doppelte Bindung zusammengehaltenen Kohlenstoffatome gelagert enthalten (Erlenmeyer).

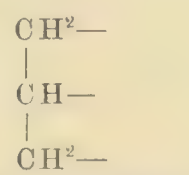
Vinylalkohol: $CH^2=CH.OH$. Der käufliche Äther enthält nach den Untersuchungen von Poleck und Thümmel als beständigen Begleiter geringe Mengen von Vinylalkohol: $CH^2=CH.OH$. In diesem Alkohol ist vielleicht zum Teil mit die Ursache zu suchen, daß der käufliche Äther häufig Kalihydrat bräunt und aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet (s. S. 330). Schüttelt man eine klare Mischung von 4,5 Vol. einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung und 1 Vol. einer gesättigten Quecksilberchloridlösung mit käuflichem Äther, so fängt die Mischung an, sich nach 10 bis 20 Minuten zu trüben und in dem wässerigen Teile einen weißen, amorphen, nach dem Trocknen ein schwach gelblichweißes Pulver bildenden Niederschlag abzuscheiden. Die Ausbeute an diesem Niederschlage ist eine sehr verschiedene, sie schwankt zwischen 0,89 und 6,64 Proz. Dieser Niederschlag ist Vinylquecksilberoxychlorid: $CH^2=CH.OHgOHgHgCl^2$. Vinylalkohol konnte daraus bisher nur in polymerisierter Gestalt isoliert werden. Das Vinylquecksilberoxychlorid ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, von Salzsäure und Salpetersäure wird es, namentlich im ungetrockneten Zustande, leicht gelöst. Kalilauge scheidet daraus bei anhaltendem Kochen schwarzes, beim Erhitzen stark explosibles Acetylenquecksilber: $CH{\equiv}CH, HgO + Hg^2O + H^2O$, aus.

Der Vinylalkohol wird dem käuflichen Äther auch durch Schütteln mit Wasser, mit Kalilauge und mit festem Kalihydrat, sowie durch Behandeln mit Brom entzogen. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Äthers; er ist ein Oxydationsprodukt des reinen Äthers durch den Sauerstoff der Luft, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Vinylalkohol entsteht ferner bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, von Ozon und von Chromsäure auf Äther.

Ein basisches Quecksilberoxydsalz des Vinylalkohols: $(CH^2=CH.O)^2Hg + HgO$, wird nach Nef als weißes Pulver gebildet durch Schütteln von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit einer durch Soda alkalisch gemachten Acetaldehydlösung. Verdünnte Mineralsäuren scheiden daraus wieder Acetaldehyd ab.

Von den kohlenstoffärmeren Alkoholen, welche der Gruppe der Olefinalkohole angehören, ist vorläufig nur einer von praktischem Interesse, der einatomige, primäre Allylalkohol: $C^3H^5.OH$. Infolge der doppelten Bindung, welche zwischen zwei Atomen Kohlenstoff vorhanden ist, fungiert das in dem Allylalkohol und den davon abgeleiteten Allylverbindungen [1]) enthaltene Radikal C^3H^5: Allyl, nur als ein einwertiges, wogegen das damit isomere, in dem Glycerin und den Glycerinabkömmlingen enthaltene Radikal C^3H^5: Glyceryl, als ein dreiwertiges funktioniert:


Allyl (einwertig)


Glyceryl (dreiwertig).

[1]) Benannt nach dem Vorkommen in den Alliumarten. Verbindungen, welche die Allylgruppe enthalten, liefern nach K. Kobert mit Phloroglucinsalzsäure eine Rotfärbung: 1 Tropfen oder ein Kriställchen der Allylverbindung mit 1 ccm eines Gemisches aus 1 ccm alkoholischer Phloroglucinlösung (1 : 10) und 9 ccm rauchender Salzsäure.

Allylalkohol: $CH^2{=}CH{-}CH^2.OH$, Acrylalkohol, Propenol, findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,2 Proz. im rohen Holzgeiste (Krämer, Grodzki) und wird hieraus durch fraktionierte Destillation bei der Darstellung des Methylalkohols gewonnen. Zur künstlichen Darstellung dieses Alkohols führt man Jodallyl: C^3H^5J (s. unten), durch Digestion mit Silberoxalat in Oxalsäure-Allyläther: $C^2O^4(C^3H^5)^2$, über und zersetzt letzteren alsdann mit Kalihydrat. Zweckmäßiger gewinnt man den Allylalkohol, indem man ein Gemisch aus 4 Tln. Glycerin und 1 Tl. kristallisierter Oxalsäure, dem etwa $^1/_2$ Proz. Chlorammonium zugefügt ist, langsam auf 220 bis 230° und schließlich auf 260° erhitzt. Anfangs geht hierbei wässerige Ameisensäure, später reiner Allylalkohol über. Oberhalb 195° destilliert besonders Glycerinmonoformiat (s. S. 383) über, welches bei öfters wiederholter Rektifikation fast vollständig in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Allylalkohol zerfällt:

$$C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\O.CHO\end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5.OH.$$

Aus der Gesamtmenge des Destillats wird der Allylalkohol durch Zusatz von Pottasche abgeschieden und durch Rektifikation über gepulvertes Ätzkali gereinigt (Tollens, Henninger). Auch durch Kochen von Jodallyl mit 20 Tln. Wasser bis zur Lösung des ersteren, Abdestillieren der flüchtigsten Anteile und Abscheiden des Allylalkohols aus dem Destillat durch Pottasche läßt sich derselbe darstellen. Allylalkohol entsteht ferner bei der Reduktion von Acroleïn (s. unten) mit Zink und Salzsäure.

Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser lösliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 96 und 97° siedet. Bei 15° beträgt das spez. Gew. desselben 0,8573. Bei —50° erstarrt er kristallinisch. Bei der Oxydation mittels Silberoxyd geht er in Acroleïn und Acrylsäure über; stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, erzeugen daraus nur Ameisensäure. Kaliumpermanganat führt in alkalischer Lösung den Allylalkohol in Glycerin, Acroleïn und Ameisensäure über. Durch Einwirkung von Aluminiumspänen in stark alkalischer Lösung oder beim Leiten von Allylalkoholdampf und Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 130 bis 170° wird Propylalkohol gebildet. Letzterer wird auch neben anderen Produkten erzeugt bei der Einwirkung von festem Kalihydrat auf Allylalkohol bei 100°. Mit Chlor und mit Brom vereinigt sich der Allylalkohol direkt zu Dichlorpropylalkohol oder β-Dichlorhydrin: $C^3H^5Cl^2.OH$ (Siedep. 182°), bezüglich zu Dibrompropylalkohol oder β-Dibromhydrin: $C^3H^5Br^2.OH$ (Siedep. 212 bis 214°). Auch mit Cyan und mit unterchloriger Säure (siehe S. 300) liefert er Additionsprodukte.

Zu dem Allylalkohol stehen eine Anzahl von Verbindungen in naher Beziehung, welche sämtlich das einwertige Radikal Allyl enthalten und die man daher als Allylverbindungen bezeichnet.

Allylchlorid: C^3H^5Cl (Chlorallyl), entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Allylalkohol als eine lauchartig riechende, bei 45° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,937 bei 19°.

Allylbromid: C^3H^5Br (Bromallyl), siedet bei 70 bis 71°; spez. Gew. 1,436 bei 15°.

Allyljodid: C^3H^5J (Jodallyl), wird am zweckmäßigsten bereitet durch allmählichen Zusatz von 3 Tln. gelben gewöhnlichen Phosphors zu einem Gemische von 15 Tln. konzentrierten Glycerins und 10 Tln. Jods, welches sich in einer tubulierten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, aus der zuvor die Luft durch CO^2 verdrängt ist, befindet (G. Wagner). Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, destilliert man das Allyljodid ab, wäscht es mit verdünnter Natronlauge, entwässert es durch Chlorcalcium und fängt

schließlich bei der Rektifikation den zwischen 99 und 103° übergehenden Anteil auf — Ausbeute etwa 9 Tle. —.

Neben Allyljodid wird bei dieser Darstellungsweise stets auch etwas Propylen: C^3H^6, und etwas Isopropyljodid: C^3H^7J, welches bei 89° siedet, gebildet. Wendet man hierbei an Stelle von gelbem gewöhnlichen Phosphor roten Phosphor an, so wird fast nur Isopropyljodid gebildet:

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 3\,HJ = \begin{array}{l} CH^2J \\ | \\ CH \\ || \\ CH^2 \end{array} + 3\,H^2O + 2\,J$$

Glycerin — Allyljodid

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 5\,HJ = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH^3 \end{array} + 3\,H^2O + 4\,J$$

Glycerin — Isopropyljodid.

Bei der Darstellung größerer Mengen von Allyljodid findet die Bildung desselben zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Letztere wird vermieden, wenn die Ausführung der Operation in einem Kohlensäurestrome geschieht. Das Jodallyl ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 101 bis 102° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,848 bei 12°.

Das Allyljodid bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Allylverbindungen, namentlich zur Gewinnung des künstlichen Allylsenföls (siehe dort).

Allyläther: $C^3H^5.O.C^3H^5$, findet sich in geringer Menge im rohen Knoblauchöl (Semmler). Künstlich wird er durch Einwirkung von Jodallyl auf Silberoxyd erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 92° siedende Flüssigkeit.

Thioallyläther: $C^3H^5.S.C^3H^5$ (Diallylsulfid), bildet nach Werthheim den Hauptbestandteil des ätherischen Knoblauchöls (aus der Zwiebel von *Allium sativum* gewonnen), nach Semmler kommt jedoch weder in dem Knoblauchöl, noch in dem Zwiebelöl und in dem Öl von *Asa foetida* (siehe dort) Diallylsulfid vor. Ob in dem ätherischen Öl der Blätter von *Alliaria officinalis*, sowie des Krautes und der Samen anderer Cruciferen (vgl. Allylsenföl) Thioallyläther vorkommt, wie es nach Werthheim der Fall sein soll, ist zweifelhaft.

Künstlich läßt sich der Thioallyläther darstellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung (Cahours, Hofmann). Er bildet ein farbloses, widerlich riechendes, bei 138° siedendes Öl. Mit Silbernitrat, Platinchlorid und Quecksilberchlorid liefert das Allylsulfid in alkoholischer Lösung Doppelverbindungen.

Das ätherische Öl von *Allium ursinum* enthält nach Semmler als Hauptbestandteil Vinylsulfid: $(C^2H^3)^2S$, ein bei 101° siedendes, knoblauchartig riechendes Öl vom spez. Gew. 0,9125. Außerdem enthält es ein Polysulfid des Vinyls, sowie sehr geringe Mengen von Mercaptan und einem Aldehyd. Trockenes Silberoxyd führt das Vinylsulfid in den bei 39° siedenden Vinyläther: $(C^2H^3)^2O$, über. Letzterer ist bisweilen in kleinen Mengen im rohen Athyläther enthalten.

Crotonalkohol: C^4H^8O oder $CH^3—CH=CH—CH^2.OH$ (Crotonylalkohol), aus Crotonaldehyd oder aus Butylchloral durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure darstellbar, siedet bei 117°.

Tiglinalkohol: $C^5H^{10}O$, entsteht durch Reduktion des Tiglinaldehyds.

Kohlenstoffreichere einatomige Alkohole der Olefinreihe werden synthetisch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Acroleïn, sowie von Allyljodid und Zink auf Aldehyde und Ketone erhalten. In der Natur finden sich davon das Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$, und das Rhodinol: $C^{10}H^{19}.OH$ (s. ätherische Öle), sowie das Phytol: $C^{20}H^{39}.OH$, ein Spaltungsprodukt des Chlorophylls (s. dort).

Oleïnalkohol: $C^{18}H^{35}.OH$, entsteht durch Reduktion von Ölsäureäthyläther mit Natrium in absolutem Alkohol. Farblose, dicke Flüssigkeit, bei 200° (13 mm Druck) siedend.

Zu den bisher wenig bekannten zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) der Olefinreihe gehört das Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, s. Coniin.

2. Aldehyde: $C^nH^{2n-2}O$.

Die Aldehyde, welche der Gruppe der Acrylverbindungen angehören, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe $—C\lessdot^{O}_{H}$ ab. Zu denselben gehören:

Das **Acroleïn:** C^3H^4O oder $CH^2=CH—CH:O$, welches bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols, sowie bei der trockenen Destillation des Glycerins und der Fette (s. S. 299 und 678) entsteht. Leichter läßt es sich darstellen durch trockene Destillation von 1 Tl. möglichst entwässerten Glycerins mit 2 Tln. zuvor geschmolzenen sauren Kaliumsulfats (Geuther), oder von 40 Tln. Glycerin mit 15,2 Tln. gepulverten Borsäureanhydrids (Wohl). In sehr geringer Menge wird Acroleïn auch erhalten bei der Verpuffung von Äthylen mit einer zur Verbrennung ungenügenden Menge Sauerstoff, indem hierbei eine Vereinigung von CO und C^2H^4 erfolgt (E. v. Meyer).

Das Acroleïn ist eine farblose, bei 52° siedende, in der 40fachen Menge Wasser lösliche Flüssigkeit von stechendem, die Nase und die Augen heftig angreifendem Geruche. Beim Aufbewahren polymerisiert es zu einer festen, durchscheinenden, amorphen Substanz, dem Disacryl. Ein anderes, in Nadeln kristallisierendes Polymeres des Acroleïns, das Metacroleïn: $(C^3H^4O)^3$, entsteht bei der Destillation von Chlorwasserstoff-Acroleïn: C^3H^4OHCl, mit Kalihydrat.

Naszierender Wasserstoff führt das Acroleïn in Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, Silberoxyd in Acrylsäure: $C^3H^4O^2$, über. Auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt das Acroleïn den Aldehyden der Fettkörperklasse (s. S. 335 u. f.).

Der Crotonaldehyd: C^4H^6O oder $CH^3—CH=CH—CH:O$, entsteht durch 36stündiges Erhitzen von Acetaldehyd mit konzentrierten Lösungen von Natriumacetat (50 Vol. Aldehyd, 10 Vol. Natriumacetatlösung von 28 Proz.) oder Chlorzink, oder mit etwas Salzsäure auf 100° (Kekulé, Lieben, Zeissel):

$$2\,C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O.$$

Der Crotonaldehyd ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von anfänglich obstartigem, dann stechendem Geruche. Er siedet bei 104 bis 105°. Naszierender Wasserstoff führt ihn zum Teil in Crotonalkohol: $C^4H^7.OH$, über. An der Luft, schneller durch Einwirkung von Silberoxyd, wird er in Crotonsäure: $C^4H^6O^2$, verwandelt.

Der Tiglinaldehyd: C^5H^8O, Guajol, welcher neben anderen Stoffen bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (Herzig), sowie bei 30stündigem

Erhitzen eines Gemisches von Acetaldehyd und Propionsäurealdehyd mit konzentrierter Natriumacetatlösung auf 100° gebildet wird. Farblose, bei 116° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft zu Methylcrotonsäure: $C^5H^8O^2$, oxydiert.

Über den Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, und das Rhodinal: $C^{10}H^{18}O$, s. ätherische Öle.

3. Säuren: $C^nH^{2n-2}O^2$.

(Acrylsäurereihe, Ölsäurereihe.)

Zu den einbasischen, zu der Gruppe der Acrylverbindungen zählenden Säuren gehören:

Acrylsäure,	$C^3H^4O^2$	oder $C^2H^3—CO.OH$,
Crotonsäuren,	$C^4H^6O^2$	„ $C^3H^5—CO.OH$,
Angelicasäuren,	$C^5H^8O^2$	„ $C^4H^7—CO.OH$,
Brenzterebinsäuren,	$C^6H^{10}O^2$	„ $C^5H^9—CO.OH$,
Teracrylsäure,	$C^7H^{12}O^2$	„ $C^6H^{11}—CO.OH$,
—	—	—
Nonylensäure,	$C^9H^{16}O^2$	„ $C^8H^{15}—CO.OH$,
Citronellsäuren,	$C^{10}H^{18}O^2$	„ $C^9H^{17}—CO.OH$,
Undecylensäure,	$C^{11}H^{20}O^2$	„ $C^{10}H^{19}—CO.OH$,
Cimicinsäure,	$C^{15}H^{28}O^2$	„ $C^{14}H^{27}—CO.OH$,
Hypogaeasäure,	$C^{16}H^{30}O^2$	„ $C^{15}H^{29}—CO.OH$,
Asellinsäure,	$C^{17}H^{32}O^2$	„ $C^{16}H^{31}—CO.OH$,
Ölsäuren,	$C^{18}H^{34}O^2$	„ $C^{17}H^{33}—CO.OH$,
Döglingsäure,	$C^{19}H^{36}O^2$	„ $C^{18}H^{35}—CO.OH$,
Gadoleïnsäure,	$C^{20}H^{38}O^2$	„ $C^{19}H^{37}—CO.OH$,
—	—	—
Erucasäuren,	$C^{22}H^{42}O^2$	„ $C^{21}H^{41}—CO.OH$.

Die dieser Säurereihe angehörenden Verbindungen finden sich zum Teil fertig gebildet, namentlich in Gestalt von Glyceriden und von anderen zusammengesetzten Äthern, in der Natur vor.

Die dieser Säurereihe angehörenden kohlenstoffärmeren Verbindungen werden gebildet:

1. Durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden einatomigen primären Alkohole oder der entsprechenden Aldehyde der Acrylreihe, z. B.:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH^2=CH—CH^2.OH} + 2O = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH^2=CH—CO.OH} + H^2O$$

2. Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Monohalogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren (Erlenmeyer), z. B.:

$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{CH^2J—CH^2—CO.OH} + KOH = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH^2=CH—CO.OH} + KJ + H^2O$$

3. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid: PCl^3, auf die Glieder der Milchsäurereihe, bezüglich deren Äther (Frankland, Duppa), z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{3CH^3—CH<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}} + PCl^3 = \underset{\text{Acrylsäure.}}{3CH^2=CH—CO.OH} + H^3PO^3 + 3HCl$$

Die Glieder der Milchsäurereihe, welche die Hydroxylgruppe in der β-Stellung enthalten, gehen schon beim Erhitzen in Säuren der Acrylsäurereihe über (s. S. 538).

4. Durch Erhitzen von Malonsäure mit Eisessig und einem Aldehyd, sowie darauf folgende Destillation (Claisen, Komnenos), z. B.:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH^2(CO.OH)^2} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3—COH} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH^3—CH=CH—CO.OH}$$

5. Durch trockene Destillation der Alkylparaconsäuren (s. S. 567).

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Acrylsäurereihe werden meist durch Verseifung ihrer natürlich vorkommenden zusammengesetzten Äther gewonnen.

Durch Einwirkung der Halogene, besonders von Brom, gehen die Glieder der Acrylsäurereihe, vermöge des Vorhandenseins einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, durch direkte Addition in Dihalogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren über, z. B.:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br} = \underset{\text{Dibrombuttersäure.}}{C^4H^6Br^2O^2}$$

Naszierender Wasserstoff vermag nur die kohlenstoffärmeren Glieder der Acrylsäurereihe, besonders die, welche die Doppelbindung der Carboxylgruppe benachbart enthalten, in die entsprechenden Fettsäuren zu verwandeln, während dies bei den Säuren, in denen die Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist, besonders bei den kohlenstoffreicheren, nicht der Fall ist. Letztere erleiden jedoch diese Umwandlung, wenn sie mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Angelicasäure}}{C^5H^8O^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H} = \underset{\text{Valeriansäure.}}{C^5H^{10}O^2}$$

Auch mit je einem Molekül Halogenwasserstoff können sich die Säuren der Acrylsäurereihe direkt vereinigen, unter Bildung von Monohalogensubstitutionsprodukten der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH^2=CH—CO.OH} + HBr = \underset{\text{Monobrompropionsäure.}}{CH^2Br—CH^2—CO.OH}$$

Das Halogenatom lagert sich hierbei gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe an.

Schmelzendes Ätzkali spaltet die Säuren der Acrylsäurereihe, unter Entwickelung von Wasserstoff, in zwei Fettsäuren, deren summarischer Kohlenstoffgehalt gleich dem der ursprünglichen Säure ist. Die Spaltung findet bei dieser Reaktion gewöhnlich an der Stelle der doppelten Bindung statt, z. B.:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH^2=CH—CO.OH} + 2\,KOH = \underset{\text{Ameis. Kalium}}{H—CO.OK} + \underset{\text{Essigs. Kalium.}}{CH^3—CO.OK} + 2\,H$$

Bei dieser Reaktion tritt jedoch bisweilen eine Verschiebung der Stelle der doppelten Bindung ein, so daß aus den gebildeten Spaltungsprodukten nicht immer unmittelbar die Konstitution des betreffenden Gliedes der Acrylsäurereihe hervorgeht (s. Ölsäure).

Beim Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge von 10 Proz. auf 100° gehen einige Säuren der Acrylsäurereihe, besonders mit $\Delta^{\alpha,\beta}$ (s. unten) durch Aufnahme von Wasser in Glieder der Milchsäurereihe über, z. B. Acrylsäure in Äthylidenmilchsäure, andere erleiden hierdurch nur eine Verschiebung der Doppelbindung, z. B.:

$$\overset{\varepsilon}{CH^3}—\overset{\delta}{CH^2}—\overset{\gamma}{CH}=\overset{\beta}{CH}—\overset{\alpha}{CH^2}—CO.OH \text{ in } \underset{\text{Hydrosorbinsäure}}{\overset{\varepsilon}{CH^3}—\overset{\delta}{CH^2}—\overset{\gamma}{CH^2}—\overset{\beta}{CH}=\overset{\alpha}{CH}—CO.OH} \quad \underset{\text{Butylidenessigsäure.}}{}$$

Zur Bezeichnung der Stellung der Doppelbindung dient das Zeichen Δ und zur Kennzeichnung der einzelnen Kohlenstoffatome die griechischen

Buchstaben α, β, γ, δ, ε usw., wobei das der CO.OH-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit α bezeichnet wird. Die Hydrosorbinsäure ist somit eine $\Delta^{\beta,\gamma}$-, die Butylidenessigsäure eine $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säure.

Bei der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden einige Glieder der Acrylsäurereihe durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen in Dioxyfettsäuren verwandelt (vgl. Ölsäure). Bei kräftigerer Oxydation, namentlich bei Anwendung von Salpetersäure oder Chromsäure, tritt eine Spaltung der Säuren der Acrylsäurereihe an der Stelle der doppelten Bindung ein.

Mit Ozon vereinigen sich einige Glieder der Acrylsäurereihe zu Ozoniden (s. Ölsäure).

Acrylsäure: $C^3H^4O^2$ oder $CH^2{=}CH{-}CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols oder geeigneter des Acroleïns in wässeriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd; bei dem Erhitzen von β-Jodpropionsäure (s. S. 455) mit alkoholischer Kalilauge oder der trockenen Destillation mit einer äquivalenten Menge Bleioxyd; bei der Destillation der Hydracrylsäure (s. S. 558) usw. Sie bildet eine farblose, stechend riechende, bei 139 bis 140° siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer bei + 13° schmelzenden Masse erstarrt. Spez. Gew. 1,0621 bei 16°. Bei langer Aufbewahrung geht sie in eine weiße, feste Masse durch Polymerisation über.

Crotonsäuren: $C^4H^6O^2$. Von den Säuren dieser Formel sind vier Isomere bekannt:

I. α-Crotonsäure: $CH^3{-}CH{=}CH{-}CO.OH$, α-Äthylidenessigsäure, auch schlechtweg Crotonsäure genannt, kommt in geringer Menge im rohen Holzessig vor (Krämer, Grodzki). Sie entsteht bei der Oxydation des Crotonaldehyds (siehe oben); bei der Destillation der β-Oxybuttersäure (s. S. 559); aus Cyanallyl: $C^3H^5.CN$, durch Kochen mit Kalilauge; durch Erhitzen von Brenztraubensäure (1 Tl.) mit Natriumacetat (5 Tle.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Tle.) auf 160 bis 180°. Zur Darstellung der Crotonsäure erhitzt man in einem, mit Kühlvorrichtung (Eiskühlung) versehenen Kolben 1 Mol. Malonsäure und 1 Mol. Eisessig mit einem Überschusse von Paraldehyd zwei bis drei Tage lang im Wasserbade, unterwirft dann die Masse der Destillation und rektifiziert die zwischen 170 und 210° übergehenden Anteile (Komnenos). Sie kristallisiert in Tafeln oder Nadeln von schwachem Buttersäuregeruch, welche bei 72° schmelzen und bei 181° sieden. Löslich in 12 Tln. Wasser.

II. β-Crotonsäure (Isocrotonsäure, β-Äthylidenessigsäure, Quartenylsäure) wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure als eine bei 172° siedende, bei — 15° noch nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Bei längerem Sieden geht sie in α-Crotonsäure über. Die Chlorisocrotonsäure entsteht neben Chlorcrotonsäure bei der Einwirkung von PCl^5 auf Acetessigäther (s. S. 663). Die β-Crotonsäure ist stereoisomer mit der α-Crotonsäure:

$$\begin{array}{l} HC{-}CH^3 \\ \quad\| \\ HC{-}CO.OH \end{array}$$
α-Crotonsäure

$$\begin{array}{l} CH^3{-}CH \\ \quad\| \\ HC{-}CO.OH \end{array}$$
β-Crotonsäure.

III. Methacrylsäure: $CH^2{=}C{<}\begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \end{matrix}$, findet sich nach H. Kopp in geringer Menge im römischen Chamillenöle (von *Anthemis nobilis*); sie

entsteht bei der Einwirkung von PCl^3 auf den Äthyläther der Oxybuttersäure (s. S. 559), sowie durch einmaliges Aufkochen einer Lösung von Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure und HBr) mit Natriumcarbonat, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Destillieren. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, die bei $+16^0$ schmelzen und bei $160{,}5^0$ sieden.

IV. Vinylessigsäure: $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CO.OH$, entsteht aus β-Bromglutarsäure durch Kochen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes oder durch Destillation von β-Oxyglutarsäure im luftverdünnten Raume. Leicht flüchtige, bei 163^0 siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Schwefelsäure von 5 Proz. in α-Crotonsäure verwandelt wird.

Mit den vier Crotonsäuren ist isomer die nicht der Acrylsäurereihe angehörende Trimethylencarbonsäure: $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CO.OH$, welche bei der trockenen Destillation der β-Trimethylendicarbonsäure (s. S. 614) entsteht. Farblose, bei 18^0 schmelzende, bei 180^0 siedende Masse.

Angelicasäuren: $C^5H^8O^2$. Hiervon sind sechs Isomere näher bekannt:

I. Die α-Angelicasäure, auch schlechtweg Angelicasäure genannt, findet sich nach H. Kopp, Köbig, Pagenstecher u. a. als Hexyl-, Amyl- und Isobutyläther in dem römischen Chamillenöle (dem ätherischen Öle von *Anthemis nobilis*). Sie wird gebildet bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Laserpitin (R. Külz), beim Kochen von Veratrin mit Barytwasser (Bosetti), sowie bei der Einwirkung von Kalkmilch auf die in der Angelicawurzel (Wurzel von *Angelica archangelica* und *A. sativa*) und in der Sumbulwurzel (Wurzel von *Sumbulus moschatus*) enthaltenen Bitterstoffe (Buchner, E. Schmidt). Synthetisch entsteht Angelicasäure, neben Methylcrotonsäure, aus α-Oxy-Methyläthylessigsäure durch Abspaltung von Wasser. Um sie darzustellen, kocht man Angelicawurzel mit Kalkmilch aus, destilliert den kolierten Auszug mit Schwefelsäure, sättigt das Destillat mit Natronlauge, verdunstet es zur Trockne und unterwirft den Rückstand abermals mit Schwefelsäure der Destillation. Aus letzterem Destillat, welches neben Angelicasäure besonders Essigsäure und Valeriansäure enthält, scheidet sich erstere beim starken Abkühlen (namentlich, wenn man ein Kriställchen Angelicasäure hineintut) in prismatischen, bei 45^0 schmelzenden Kristallen ab. Aus dem römischen Chamillenöle stellt man die Angelicasäure dar, indem man 100 g davon mit 56 g KOH und 200 g Alkohol durch acht- bis zehnstündiges Kochen verseift, dann den Alkohol abdestilliert, den Rückstand, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, destilliert und hierauf, wie oben erörtert ist, verfährt. Durch längeres Kochen (185^0) der geschmolzenen Angelicasäure geht dieselbe in die isomere Methylcrotonsäure über. Das gleiche ist teilweise der Fall beim Kochen mit Natronlauge, beim Erhitzen mit Wasser auf 120^0 und beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100^0. Ihr Geruch ist eigentümlich aromatisch, ihr Geschmack brennend.

II. Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) findet sich als Glycerid im Crotonöl (Geuther, E. Schmidt) und als Hexyl- und Amyläther im römischen Chamillenöle (s. oben). Sie wird aus dem über 190^0 siedenden Anteile der aus dem römischen Chamillenöle abgeschiedenen freien Säuren (siehe oben) durch Abkühlen gewonnen. Die Methylcrotonsäure, welche in kleiner Menge auch bei der trockenen Destillation des Jalapins, sowie beim Kochen desselben mit Barytwasser (s. dort) entsteht, kristallisiert in Prismen oder Tafeln, welche bei 64^0 schmelzen und bei 198^0 sieden. Angelicasäure und Methylcrotonsäure sind stereoisomer; durch Reduktion liefern beide Methyläthylessigsäure.

$$\begin{array}{c} CH^3—CH \\ \| \\ CH^3—C—CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HC—CH^3 \\ \| \\ CH^3—C—CO.OH \end{array}$$

Angelicasäure Methylcrotonsäure.

III. Die Dimethylacrylsäure: $(CH^3)^2:C=CH—CO.OH$, bildet monokline, bei 69,5° schmelzende Kristalle. Darstellbar durch Destillation von β-Oxyisovaleriansäure mit verdünnter Schwefelsäure oder durch fünf- bis sechsstündiges Kochen von α-Bromisovaleriansäure-Äthyläther mit der $1^1/_2$fachen Menge Diäthylanilin. Der im letzteren Falle gebildete Dimethylacrylsäure-Äthyläther wird durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und dann mit alkoholischer Kalilauge verseift. Auch durch dreitägiges Erhitzen von 1 Mol. Malonsäure, 4 Mol. Aceton und 1 Mol. Essigsäureanhydrid im Wasserbade am Rückflußkühler und Destillieren des von Aceton befreiten Reaktionsproduktes mit Wasserdampf läßt sich Dimethylacrylsäure darstellen.

IV. Die Allylessigsäure: $C^3H^5—CH^2—CO.OH$, durch Destillation von Allylmalonsäure: $C^3H^5—CH(CO.OH)^2$, darstellbar, ist ein farbloses, nach Valeriansäure riechendes, bei 186° siedendes Öl.

V. Propylidenessigsäure: $CH^3—CH^2—CH=CH—CO.OH$, durch Erhitzen von Malonsäure, Propionsäurealdehyd und Eisessig und darauf folgende Destillation, neben Äthylidenpropionsäure, darstellbar, ist flüssig. Sie siedet bei 201°.

VI. Äthylidenpropionsäure: $CH^3—CH=CH—CH^2—CO.OH$, durch Destillation von Methylparaconsäure (s. S. 567) darstellbar, ist eine bei 193 bis 194° siedende Flüssigkeit.

Als ein weiteres Glied der Angelicasäuregruppe ist vielleicht die der Methylcrotonsäure sehr ähnliche Seneciosäure: $C^5H^8O^2$, anzusehen, welche nach Shimoyama in dem Rhizom von *Senecio Kämpferi* (Japan) vorkommt. Seideglänzende, bei 65° schmelzende Nadeln. Brom bildet ein bei 107° schmelzendes Dibromid; HBr erzeugt $C^5H^9BrO^2$ vom Schmelzpunkt 71°.

Brenzterebinsäuren: $C^6H^{10}O^2$. Dieser Formel entsprechen theoretisch zahlreiche Isomere, z. B.:

I. Die α-Brenzterebinsäure: $(CH^3)^2:C=CH—CH^2—CO.OH$, auch schlechtweg Brenzterebinsäure oder Pyroterebinsäure genannt, entsteht bei der trockenen Destillation der Terebinsäure (s. S. 576) als eine ölige, buttersäureartig riechende, bei 207° siedende Flüssigkeit. Bei anhaltendem Sieden geht sie in das Lacton der γ-Oxyisocapronsäure (s. S. 576) über.

II. Die Hydrosorbinsäure: $CH^3—CH^2—CH=CH—CH^2—CO.OH$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Sorbinsäure (s. dort) als eine ölige, schweißartig riechende, bei 208,5° siedende Flüssigkeit gebildet. Bei längerem Kochen mit Natronlauge geht die Hydrosorbinsäure in die bei 33,5° schmelzende Isohydrosorbinsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH=CH—CO.OH$, über.

III. α-Äthylcrotonsäure: $CH^3—CH=C<\begin{matrix}C^2H^5\\CO.OH\end{matrix}$, kristallisiert in glänzenden, quadratischen Prismen, welche bei 41,5° schmelzen.

Teracrylsäure: $C^7H^{12}O^2$ oder $C^6H^{11}—CO.OH$, entsteht bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure (s. S. 576) als eine bei 216 bis 218° siedende Flüssigkeit.

Nonylensäure: $C^9H^{16}O^2$ oder $C^8H^{15}—CO.OH$, durch Erhitzen von Önanthol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160° darstellbar, ist eine ölige Flüssigkeit.

Über Citronellsäure: $C^{10}H^{18}O^2$, und die damit isomere Rhodinsäure, die Oxydationsprodukte des Citronellols und Rhodinols, s. ätherische Öle.

Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$ oder $C^{10}H^{19}—CO.OH$, wird neben Önanthol gebildet bei der trockenen Destillation des Ricinusöls oder der Ricinusölsäure im luftverdünnten Raume (s. S. 730). Sie schmilzt bei 24,5°. $KMnO^4$ bildet Dioxyundecylensäure: $C^{11}H^{20}(OH)^2O^2$; Schmelzp. 85,5°.

Cimicinsäure: $C^{14}H^{27}—CO.OH$, kommt im freien Zustande in einer Blattwanze (*Raphigaster punctipennis*) vor. Sie schmilzt bei 44° (Carius). Eine Säure der gleichen Formel soll in *Eriodictyon glutinorum* vorkommen (Mossler).

Hypogaeasäure: $C^{15}H^{29}—CO.OH$ (Physetölsäure), findet sich nach Hofstädter als Glycerid im Walratöl, dem Kopffette des Pottwals (*Physeter macrocephalus*). Das Erdnußöl (von *Arachis hypogaea*) enthält nach L. Schön keine Hypogaeasäure, nach Hazura dagegen kommt dieselbe als Glycerid darin in wechselnden Mengen vor. Sie kristallisiert in farblosen, bei 33° schmelzenden Nadeln. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere, bei 39° schmelzende Gaïdinsäure verwandelt. Künstlich wird Hypogaeasäure durch Schmelzen von Stearolsäure (s. S. 760) mit Kalihydrat erhalten.

Eine mit der Hypogaeasäure isomere, flüssige Säure, die Lycopodiumsäure: $C^{16}H^{30}O^2$, findet sich als Glycerid in den Sporen von *Lycopodium clavatum*. Dieselbe wird durch Schmelzen mit Kalihydrat in Laurinsäure und Isobuttersäure gespalten (Langer). Ein weiteres Isomeres der Formel $C^{16}H^{30}O^2$ ist von Bull aus Dorschlebertran isoliert (s. S. 702).

Eine Säure der Formel $C^{17}H^{32}O^2$: Asellinsäure, soll im Lebertran und im Sardinentran (Fahrion) vorkommen.

Ölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$ oder $C^{17}H^{33}—CO.OH$.

Molekulargewicht: 282 (*282,27 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 76,52; H: 12,14; O: 11,34).

Syn.: *Acidum oleïnicum*, Oleïnsäure, Elaïnsäure, reine Ölsäure.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über die Ölsäure sind bereits von Chevreul (1823) gemacht worden. Ihre Reindarstellung lehrte jedoch erst Gottlieb (1846).

Die Ölsäure findet sich als Glycerinäther — Trioleïn — in kleinerer oder größerer Menge in fast allen Fetten (s. S. 678 u. f.). Besonders reich sind daran die nicht trocknenden fetten Öle, wie das Mandelöl, das Olivenöl, der Walfisch- und der Robbentran usw.

Darstellung. Zur Darstellung der reinen Ölsäure verseift man Mandelöl mittels Bleioxyd und Wasser und extrahiert das analog dem *Emplastrum Plumbi simplex* gebildete Pflaster nach dem Austrocknen und Zerkleinern mit Äther. Letzterer löst nur das Bleisalz der Ölsäure, wogegen die beigemengten Bleisalze der Stearinsäure, Palmitinsäure usw. hierbei ungelöst bleiben. Die so erzielte ätherische Lösung wird alsdann mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltriert und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung der auf diese Weise abgeschiedenen Ölsäure rektifiziert man dieselbe bei 100 mm Druck oder löst sie in Ammoniak, scheidet sie durch Chlorbaryum als Baryumsalz ab, kristallisiert letzteres mehrfach aus Alkohol um und zersetzt es schließlich bei Abschluß der Luft durch Weinsäure.

Eigenschaften. Die reine Ölsäure ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, direkt nicht unzersetzt destillierbares Öl vom spez. Gew. 0,893 bei 14°, welches bei + 4° zu einer kristallinischen, erst bei + 14° wieder schmelzenden Masse erstarrt. Im Dampfstrome läßt sich die Ölsäure bei 250° ohne Zersetzung destillieren. Das gleiche ist der Fall im luftverdünnten

Raume; Siedep. 285 bis 286° bei 100 mm, 223° bei 10 mm Druck. Die reine Ölsäure rötet direkt Lackmuspapier nicht, wohl aber in alkoholischer Lösung. Beim Stehen an der Luft, besonders im nicht ganz reinen Zustande, oxydiert sie sich rasch und nimmt infolgedessen eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch an. Schneller und vollständiger findet die Oxydation der Ölsäure durch Einwirkung von Salpetersäure statt. Die hierbei auftretenden Produkte bestehen zum Teil aus zweibasischen (Korksäure usw.), zum Teil aus einbasischen Säuren (von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Ölsäure Azelaïnsäure: $C^7H^{14}(CO.OH)^2$, und Pelargonsäure: $C^8H^{17}—CO.OH$; findet die Oxydation in alkalischer Lösung statt, so wird Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$, Schmelzpunkt 136,5°, gebildet. Salpetrige Säure führt die Ölsäure in die damit stereoisomere, in glänzenden, bei 51 bis 52° schmelzenden Blättchen kristallisierende Elaïdinsäure über.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure führt die Ölsäure in Jodstearinsäure: $C^{18}H^{35}JO^2$, über, welche durch feuchtes Silberoxyd in die bei 86° schmelzende Oxystearinsäure: $C^{18}H^{35}(OH)O^2$, verwandelt wird. Die gleiche Säure resultiert, wenn die Ölsäure bei niederer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure und das Reaktionsprodukt (Stearinschwefelsäure, siehe S. 297) hierauf mit kochendem Wasser behandelt wird. Durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200 bis 210° wird die Ölsäure in Stearinsäure umgewandelt. Chlor- und Bromwasserstoff erzeugen bei 0° Monochlor-, bzw. Monobromstearinsäure. Mit Brom vereinigt sich die Ölsäure direkt zu flüssiger Dibromstearinsäure: $C^{18}H^{34}Br^2O^2$, welche durch alkoholische Kalilösung zunächst in kristallinische Monobromölsäure: $C^{18}H^{33}BrO^2$, und weiter in Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, übergeht.

Schmelzendes Ätzkali spaltet die Ölsäure und die Elaïdinsäure, unter Verschiebung der Doppelbindung, in Essigsäure und Palmitinsäure.

Werden Ölsäure und Elaïdinsäure in Chloroformlösung mit Ozon behandelt, so wird durch Anlagerung eines Moleküls Ozon: O^3, an die Doppelbindung und von einem Atom Sauerstoff an die CO.OH-Gruppe ein dickflüssiges Ozonidperoxyd gebildet. Letzteres gibt bei der Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung das an die CO.OH-Gruppe gebundene Sauerstoffatom ab und geht hierdurch in dünnflüssigeres Ölsäureozonid über. Beim Erhitzen mit Wasser wird dieses Ozonid in Pelargonaldehyd: $C^8H^{17}—CH:O$, bzw. Pelargonsäure: $C^8H^{17}—CO.OH$, und den Halbaldehyd der Azelaïnsäure, $C^7H^{14}\begin{cases}CH:O\\CO.OH\end{cases}$ (Schmelzp. gegen 63°), gespalten. Hieraus folgt, daß die Doppelbindung sich in der Ölsäure zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom einer normalen Kohlenstoffkette findet (Harries).

Prüfung. Die Reinheit der Ölsäure ergibt sich zunächst durch die Farbe, den Geruch, das Flüssigbleiben bei 15°, das spez. Gew. und die Flüchtigkeit beim Verbrennen auf dem Platinblech. Über das Verhalten gegen Alkohol und Sodalösung, sowie über die Titration siehe rohe Ölsäure. Die Lösung der Ölsäure in Sodalösung liefere, nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Essigsäure, mit Bleiacetatlösung einen weißen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit warmem Wasser und Trocknen sich vollständig in Äther auflöst.

Die Salze der Ölsäure — Oleate — haben große Ähnlichkeit mit denen der kohlenstoffreichen Fettsäuren. Ihre Alkalisalze, welche von den Oleaten allein in Wasser löslich sind, bilden den Hauptbestandteil der Ölseifen (siehe dort), ihr Bleisalz, welches sich durch seine Löslichkeit in Äther und in Benzol charakterisiert, macht einen Hauptbestandteil des Bleipflasters aus.

In naher Beziehung zur Ölsäure scheint die Ricinusölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$ (s. S. 730), zu stehen.

Als Strukturisomere der Ölsäure sind die Isoölsäure, die Rapinsäure und die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Ölsäure zu betrachten.

Isoölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Jodstearinsäure, sowie bei der trockenen Destillation der Oxystearinsäure (s. oben). Isoölsäure entsteht ferner, neben Oxystearinsäureanhydrid, wenn 10 Tle. Ölsäure mit 1 Tl. Chlorzink auf 180° erhitzt werden, die Masse alsdann mit Salzsäure ausgekocht, mit gespannten Wasserdämpfen destilliert und die übergegangene feste Masse abgepreßt wird (M. v. Schmidt). Die Isoölsäure bildet tafelförmige, bei 44 bis 45° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle (aus Äther). Durch Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung liefert sie eine bei 77 bis 78° schmelzende Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$. Schmelzendes Kalihydrat liefert Palmitinsäure und Essigsäure.

Rapinsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, findet sich als Glycerid im Rüböl (s. S. 723). Ölige Flüssigkeit, die durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht erstarrt.

$\Delta^{\alpha,\beta}$-Ölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die durch Einwirkung von Brom auf Stearinsäure gebildete α-Bromstearinsäure. Schmelzp. 58,5°.

Rohe Ölsäure. *Acidum oleinicum crudum.* Die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt (s. S. 480) gewonnene rohe Ölsäure enthält stets wechselnde Mengen von Stearinsäure und Palmitinsäure, sowie auch häufig Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Dieselbe bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion und schwach ranzigem Geruche, welche meist einen aus festen Fettsäuren bestehenden Bodensatz enthält. Die rohe Ölsäure dient bisweilen zur Darstellung von Heftpflaster (*Pharm. germ. Ed. I*), sowie von Elaïdinseife (s. S. 496). Auch zum Putzen von Metallen findet dieselbe Verwendung — Stearinöl, Oleïn —.

Prüfung. Die zur Heftpflasterbereitung bestimmte rohe Ölsäure enthalte nur so viel von Stearin- und Palmitinsäure, daß die Menge der bei + 10 bis 12° ausgeschiedenen festen Fettsäuren dem Volum nach etwa die Hälfte der noch flüssig gebliebenen Säure ausmacht.

Die rohe Ölsäure löse sich bei mäßiger Wärme in der doppelten Menge Alkohol von 90 bis 91 Proz. klar auf und liefere mit erwärmter Sodalösung (2 Tle. Ölsäure, 1 Tl. kristallisierte Soda, 10 Tle. Wasser) einen klaren, auch beim Verdünnen mit warmem Wasser klar bleibenden Seifenleim: Harzöl, Paraffinöl usw.

Zur Bestimmung des Gehaltes löse man 1 bis 2 g der zu prüfenden Ölsäure (genau gewogen) in der 50fachen Menge säurefreien Alkohols und titriere diese Lösung mit frisch eingestellter, etwa $^1/_2$normaler alkoholischer Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indikator); 0,0561 g KOH = 0,282 g Ölsäure. Die Hüblsche Jodzahl der rohen Ölsäure schwankt zwischen 65 und 86, die Verseifungszahl zwischen 188 und 202 (s. S. 683).

Ölsaures Wismut wird durch Kochen von 1 Tl. gepulvertem Wismutoxyd mit 3,6 Tln. roher Ölsäure und 40 Tln. Wasser, bis die Masse eine pflasterähnliche Beschaffenheit angenommen hat, dargestellt.

Ölsaures Natrium: $C^{18}H^{33}NaO^2$, wird als Eunatrol und Cholelysin gegen Gallenleiden empfohlen.

Heftpflaster, *Emplastrum adhaesivum*, *Pharm. germ. Ed. I.* Dieses Heftpflaster besteht, ähnlich wie das Bleipflaster (s. S. 502) im wesentlichen

aus einem Gemenge der basischen Bleisalze der Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Zur Darstellung dieses Heftpflasters erhitze man 18 Tle. roher Ölsäure mit 10 Tln. höchst fein gepulverten und frisch gesiebten Bleioxyds unter beständigem Umrühren so lange im Wasserbade, bis die Masse Pflasterkonsistenz angenommen hat (s. S. 502). Alsdann mische man der geschmolzenen Masse noch 3 Tle. Kolophonium und 1 Tl. Talg zu.

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* wird das Heftpflaster durch Zusammenschmelzen von 400 Tln. Bleipflaster, welches durch längeres Erhitzen im Wasserbade entwässert ist, mit 25 Tln. festem Paraffin, 25 Tln. flüssigem Paraffin, 350 Tln. Kolophonium und 100 Tln. Dammarharz hergestellt. Die noch warme Masse wird alsdann mit einer Lösung von 100 Tln. Kautschuk in 750 Tln. Petroleumbenzin versetzt und das Gemisch schließlich unter fortwährendem Umrühren bis zur vollständigen Verdunstung des Petroleumbenzins im Wasserbade erwärmt.

Ölsaures Zink läßt sich durch Fällung einer warmen Lösung von 20 Tln. medizinischer Seife in 500 Tln. Wasser mit einer warmen Lösung von 20 Tln. Zinksulfat in 500 Tln. Wasser, Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Wasser und Trocknen desselben bei gelinder Wärme bereiten. Gelblichweiße, pflasterartige Masse.

Ölsaures Eisen, *Ferrum oleinicum.* Zur Darstellung dieses als flüssige Eisenseife zuweilen arzneilich angewendeten Präparates digeriere man 10 Tle. roher Ölsäure mit je 1 Tl. Eisenpulver und Wasser 8 bis 14 Tage lang und filtriere dann die braunschwarze, ölige Flüssigkeit durch etwas Watte.

Ein Eisenoxydoleat, Eisenseife, wird erhalten durch Fällung einer heißen Lösung von 20 Tln. medizinischer Seife in 500 Tln. Wasser mit 12 Tln. Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282, welche zuvor mit 500 Tln. Wasser verdünnt ist. Das ausgeschiedene Eisenoxydoleat ist zu sammeln und im Wasserbade auf 18 Tle. einzudampfen. Ein Eisenoxyduloleat entsteht, wenn an Stelle obiger Eisenchloridlösung 20 Tle. Ferrosulfat angewendet werden (E. Dieterich).

Ölsaures Aluminium wird entsprechend dem ölsauren Zink dargestellt. Eine Auflösung des frisch gefällten, ausgewaschenen Aluminiumoleats in Äther, *Liquor Aluminii oleinici aethereus*, ist als Ersatz für Guttaperchalösung empfohlen.

Ölsaures Kupfer kann als grüne, wachsähnliche Masse, entsprechend dem ölsauren Zink (s. oben), dargestellt werden.

Ölsaures Quecksilber, *Hydrargyrum oleinicum, Hydrargyrum oleostearinicum.* Unter diesen Namen findet eine gelblichweiße oder gelbe, dickflüssige bis salbenartige Masse arzneiliche Anwendung, welche als eine Lösung von Quecksilberseife in roher Ölsäure zu betrachten ist.

Zur Darstellung dieses Präparates verreibe man 25 Tle. trockenes, auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit 75 Tln. roher Ölsäure bei einer Temperatur von 60 bis 70°. Ist alles Quecksilberoxyd gelöst, so agitiere man die Masse bis zum Erkalten. Das nach obiger Vorschrift bereitete, 25 Proz. HgO enthaltende Präparat bildet eine gelbe, salbenartige Masse, welche in fetten Ölen vollständig löslich ist. Über die Bestimmung des Quecksilbergehaltes s. I. anorg. Tl., S. 1029.

Die nach vorstehenden Angaben für arzneiliche Zwecke darstellbaren Oleate enthalten wechselnde Mengen von Stearaten und Palmitaten.

Trioleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$ (Oleïn, Ölsäureglycerid), bildet den Hauptbestandteil der fetten, nicht trocknenden Öle. Im reinen Zustande ist es ein farbloses, bei — 6° erstarrendes Öl, welches sich an der Luft durch Auf-

nahme von Sauerstoff rasch verändert. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Stickstoffdioxyd geht das flüssige Trioleïn in das isomere, erst bei 36° schmelzende Glycerid der Elaïdinsäure, das Trielaïdin, über.

Isaleon, nach Villon durch trockene Destillation von 75 Tln. Ölsäure und 25 Tln. Ätzkalkpulver, Kochen des öligen Destillats mit Natronlauge von 3 Proz. und Entfärben mit SO^2 zu erhalten, ist ein farbloses, geruchloses, neutral reagierendes Liquidum von 0,910 spez. Gew. Dasselbe soll in der Parfümerie Verwendung finden.

Döglingsäure: $C^{19}H^{36}O^2$ oder $C^{18}H^{35}—CO.OH$, findet sich nach Scharling als Glycerid in dem Döglingtrane (von *Balaena rostrata*). Kristallinische, bei 16° schmelzende Masse.

Gadoleïnsäure: $C^{20}H^{38}O^2$ oder $C^{19}H^{37}—CO.OH$, als Glycerid im Dorschlebertran, Heringsöl und Walfischtran vorkommend (s. S. 702).

Erucasäure: $C^{22}H^{42}O^2$ oder $C^{21}H^{41}—CO.OH$, kommt als Glycerid, Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$, vom Schmelzp. 31°, vor im Rüböl (Websky, Staedeler), im Traubenkernöl (Fitz), im fetten Öle der Gartenkresse, *Tropaeolum majus* (Gadamer), und im fetten Öle der Senfsamen (Darby, Goldschmidt), woraus sie, entsprechend der Ölsäure, vermittelst ihres Bleisalzes abgeschieden werden kann. Sie bildet lange, dünne Nadeln, die bei 33 bis 34° schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure geht sie in die stereoisomere, erst bei 65° schmelzende Brassidinsäure über. Das Additionsprodukt der Erucasäure und Brassidinsäure mit Jodwasserstoff: $C^{22}H^{43}JO^2$, liefert durch Einwirkung von heißer, alkoholischer Kalilauge die bei 55° schmelzende, in glänzenden Täfelchen kristallisierende Isoerucasäure: $C^{22}H^{42}O^2$. Durch Erhitzen mit HJ gehen Erucasäure und Brassidinsäure in Behensäure: $C^{22}H^{44}O^2$, durch Schmelzen mit KOH in Arachinsäure: $C^{20}H^{40}O^2$, und Essigsäure über. Wird Erucasäure mit der 20fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 drei bis vier Minuten lang auf 70° erwärmt und die Mischung alsdann in Wasser gegossen, so entstehen Nonylsäure, blaßgelbes, öliges Dinitrononan: $C^9H^{18}(NO^2)^2$, und Brassylsäure (s. S. 533). Hiernach dürfte die Doppelbindung in der Erucasäure zwischen dem 9. und 13. Kohlenstoffatom einer normalen Kohlenstoffkette vorhanden sein. Brassidinsäure und Isoerucasäure zeigen gegen Salpetersäure das gleiche Verhalten.

Sorbinsäurereihe: $C^nH^{2n-4}O^2$.
(Propiolsäurereihe.)

Die Säuren dieser Reihe leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe[1]) durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch CO.OH ab.

---

[1]) Zu den einatomigen Alkoholen der Acetylenreihe: $C^nH^{2n-2}O$, gehört der Propargylalkohol: $CH{\equiv}C—CH^2.OH$, welcher durch Einwirkung von konzentrierter, wässeriger Kalilauge auf Monobromallylalkohol: $C^3H^4Br.OH$, gebildet wird. Farblose, angenehm riechende, bei 114 bis 115° siedende Flüssigkeit. Propargylaldehyd: $CH{\equiv}C—CH:O$, aus Acroleïndibromid durch alkoholische Kalilauge gebildet, siedet bei 60°. Der Propargylalkohol, der Propargylaldehyd und die Propargylverbindungen, welche das Radikal $CH{\equiv}C—CH^2—$ enthalten, liefern ebenso wie die Acetylenkohlenwasserstoffe explosive Silber- und Kupferverbindungen, s. S. 153.

Zu den Alkoholen mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen zählen die Terpenalkohole: $C^{10}H^{17}.OH$, das Geraniol, das Nerol und das Linalool (s. ätherische Öle); zu den Aldehyden mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen gehört das Citral: $C^{10}H^{16}O$ (siehe dort).

Dieselben enthalten infolgedessen, ebenso wie jene Kohlenwasserstoffe (siehe S. 153), entweder eine dreifache oder zweimal eine doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome. Die Säuren der Sorbinsäurereihe unterscheiden sich von denen der Acrylsäurereihe durch einen Mindergehalt von zwei, von denen der Fettsäurereihe durch einen Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Beim Zusammentreffen mit Halogenen vermögen sie direkt zwei oder vier Atome davon unter Bildung von Additionsprodukten aufzunehmen, z. B.:

$C^6H^8O^2$	$C^6H^8Br^2O^2$	$C^6H^8Br^4O^2$
Sorbinsäure	Sorbinsäuredibromid	Tetrabromcapronsäure.

Die Säuren der Sorbinsäurereihe entstehen meist durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Halogenadditionsprodukte der Glieder der Acrylsäurereihe (Geuther, Friedrich), z. B.:

$$\underset{\text{Crotonsäuredibromid}}{C^4H^6Br^2O^2} + 2KOH = \underset{\text{Tetrolsäure.}}{C^4H^4O^2} + 2KBr + 2H^2O$$

Als Zwischenprodukte werden hierbei halogensubstituierte Säuren der Acrylsäurereihe, in obigem Falle Monobromcrotonsäuren: $C^4H^5BrO^2$, gebildet.

Sie werden ferner gebildet bei der Einwirkung von CO^2 auf die Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe (Lagermark), z. B.:

$$\underset{\text{Allylennatrium}}{C^3H^3Na} + CO^2 = \underset{\text{Tetrols. Natrium.}}{C^4H^3NaO^2}$$

Der Sorbinsäurereihe gehören an:

Propiolsäure . . .	$C^3H^2O^2$	oder	$C^2H—CO.OH$,
Tetrolsäure . . .	$C^4H^4O^2$	„	$C^3H^3—CO.OH$,
Vinylacrylsäure .	$C^5H^6O^2$	„	$C^4H^5—CO.OH$,
Sorbinsäure . . .	$C^6H^8O^2$	„	$C^5H^7—CO.OH$,
Geraniumsäure . .	$C^{10}H^{16}O^2$	„	$C^9H^{15}—CO.OH$,
Undecolsäuren . .	$C^{11}H^{18}O^2$	„	$C^{10}H^{17}—CO.OH$,
Palmitolsäure . .	$C^{16}H^{28}O^2$	„	$C^{15}H^{27}—CO.OH$,
Stearolsäuren, Linolsäure . .	$C^{18}H^{32}O^2$	„	$C^{17}H^{31}—CO.OH$,
Behenolsäure . .	$C^{22}H^{40}O^2$	„	$C^{21}H^{39}—CO.OH$.

Propiolsäure: $C^3H^2O^2$ oder $CH{\equiv}C—CO.OH$, Propargylsäure, ist eine nach Essigsäure riechende, gegen 144° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. Ihr Kaliumsalz entsteht, unter Entwickelung von CO^2, beim Kochen von saurem acetylendicarbonsaurem Kalium: $HO.OC—C{\equiv}C—CO.OK$, mit Wasser.

Acetylendicarbonsäure: $C{\equiv}C(CO.OH)^2$, wird durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Schmelzp. 175°.

Tetrolsäure: $C^4H^4O^2$ oder $CH^3.C{\equiv}C—CO.OH$, kristallisiert in rhombischen, zerfließlichen, bei 76,5° schmelzenden Tafeln.

Vinylacrylsäure: $CH^2{=}CH—CH{=}CH—CO.OH$, entsteht beim Kochen von Acroleïn mit Malonsäure und Pyridin. Farblose, bei 80° schmelzende Prismen, welche das Licht mit stahlblauer Farbe reflektieren.

Sorbinsäure: $C^6H^8O^2$ oder $CH^3—CH{=}CH—CH{=}CH—CO.OH$, findet sich nicht frei in dem Safte der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), kann aber leicht aus dem darin enthaltenen „Vogelbeeröl, Sorbinöl“, dargestellt werden. Letzteres ist nur in den schwach gelb (neben Äpfelsäure) oder in den rotgelb gefärbten (neben Sorbin und Sorbit), nicht dagegen in den grünen Vogelbeeren vorhanden. Zur Gewinnung dieses Vogelbeeröls sättigt man den Saft unvollständig mit Kalkmilch und destilliert ihn, wobei es als

gelbes Öl übergeht. Das Sorbinöl: $C^6H^8O^2$ (Parasorbinsäure), ist eine lactonartige Verbindung. Es reagiert neutral, ist im reinen Zustande ungefärbt und siedet bei 221°. Seine Dämpfe riechen sehr stechend. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder beim Erhitzen mit festem Ätzkali und nachherigem Ansäuern geht jenes Öl in Sorbinsäure über (A. W. Hofmann, Fittig, Doebner). Synthetisch wird Sorbinsäure erhalten beim Kochen von Crotonaldehyd mit Malonsäure und Pyridin (Doebner).

Die Sorbinsäure kristallisiert in langen, farblosen, geruchlosen, bei 134,5° schmelzenden Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Bei der direkten Destillation wird sie zersetzt, wogegen sie sich leicht und ohne Veränderung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Rauchende Bromwasserstoffsäure erzeugt Dibromcapronsäure: $C^6H^{10}Br^2O^2$, Jodwasserstoffsäure Jodcapronsäure: $C^6H^{11}JO^2$. Kaliumpermanganat führt unter + 4° die Sorbinsäure in Traubensäure und Acetaldehyd über.

Über die Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, s. ätherische Öle.

Undecolsäure: $C^{11}H^{18}O^2$ oder $C^{10}H^{17}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Undecylensäure (s. S. 754) durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge, bildet eine feste, bei 59,5° schmelzende Masse. Wird jenes Dibromid nur mit wenig alkoholischer Kalilauge erhitzt, so wird Dehydroundecylensäure: $C^{11}H^{18}O^2$, vom Schmelzp. 42,8° gebildet.

Palmitolsäure: $C^{16}H^{28}O^2$ oder $C^{15}H^{27}$—CO.OH, bereitet aus dem Dibromid der Hypogaeasäure, kristallisiert in glänzenden, bei 42° schmelzenden Nadeln. Rauchende Salpetersäure bildet daraus die bei 67° schmelzende Palmitoxylsäure: $C^{16}H^{28}O^4$.

Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$ oder $C^{17}H^{31}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Ölsäure oder der Elaïdinsäure, bildet farblose, bei 48° schmelzende Prismen. Rauchende Salpetersäure und Kaliumpermanganat (in alkalischer Lösung) führen sie in eine Diketonsäure, die Stearoxylsäure: $C^{18}H^{32}O^4$, über, die in glänzenden, bei 86° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Bei weiterer Oxydation entstehen Pelargonsäure und Azelaïnsäure.

Isomer mit der Stearolsäure ist die Taririnsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, welche nach Grützner sich als Glycerid im Fette der Früchte von *Picramia Sow* oder *Tariri*, einer in Guatemala vorkommenden Simarubee, findet. Blättchen, die bei 50,5° schmelzen. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Kaliumpermanganat wird die Taririnsäure in Laurinsäure und in Adipinsäure verwandelt (Arnaud).

Isomer mit der Stearolsäure ist ferner die flüssige Linolsäure (siehe S. 726), sowie die Telfairiasäure: $C^{18}H^{32}O^2$, welche als Glycerid in dem Öl von *Telfairia pedata* enthalten ist. Dieselbe erstarrt bei + 6°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Tetraoxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^6$, Schmelzp. 177° (H. Thoms).

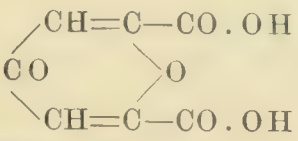
Die mit der Stearolsäure usw. isomere Chaulmoograsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, enthält nur eine Doppelbindung, da sie nur zwei Atome Brom addiert. Dieselbe scheint die Kohlenstoffatome zum Teil in ringförmiger Bindung zu enthalten. Chaulmoograsäure findet sich als Glycerid in den Samen von *Taraktogenos Kurzii*, *Hydnocarpus Wightiana* und *H. anthelmintica*. Farblose, bei 68° schmelzende Blättchen. $\alpha_{[D]} = + 56°$. In dem Samen der Hydnocarpusarten findet sich auch die der Chaulmoograsäure nahestehende Hydnocarpussäure: $C^{16}H^{28}O^2$. Farblose, bei 60° schmelzende Blättchen. $\alpha_{[D]} = + 68°$ (F. B. Tower).

Behenolsäure: $C^{22}H^{40}O^2$ oder $C^{21}H^{39}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Erucasäure oder der Brassidinsäure, kristallisiert in glänzenden,

bei 57,5° schmelzenden Nadeln. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in glänzende, bei 96° schmelzende Schuppen einer Diketonsäure, der Behenoxylsäure: $C^{22}H^{40}O^4$. Bei weiterer Oxydation entstehen Pelargonsäure und Brassylsäure.

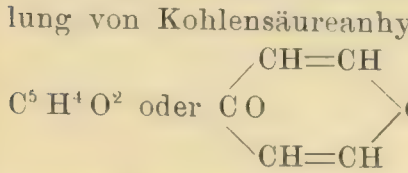
Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure gehen Stearolsäure und Behenolsäure, unter Aufnahme von H^2O, in Ketonsäuren (siehe S. 540), die Ketostearinsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, und die Ketobrassidinsäure: $C^{22}H^{42}O^3$, über.

Zu den ungesättigten, zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthaltenden Dicarbonsäuren gehören die beiden im Pflanzenreiche vorkommenden Säuren, die Chelidonsäure und die Mekonsäure.

Chelidonsäure: $C^7H^4O^6 + H^2O$ oder  $+ H^2O$.

Pyrondicarbonsäure, findet sich neben Äpfelsäure besonders im Kraute der blühenden Schöllkrautpflanze (*Chelidonium majus*; Probst, Lerch, Lieben), sowie in geringer Menge in der Wurzel von *Veratrum album* (Weppen, E. Schmidt) — Jervasäure. Zu ihrer Darstellung wird der ausgepreßte Chelidoniumsaft erhitzt, filtriert, mit Salpetersäure angesäuert (auf 1000 g Saft 4 g Salpetersäure von 1,3 spez. Gew.) und mit Bleinitrat, unter Vermeidung eines Überschusses, gefällt. Aus dem so erzielten kristallinischen Niederschlage von chelidonsaurem Blei wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und alsdann durch Darstellung des Calciumsalzes und Umkristallisation desselben gereinigt. Aus der schwach salpetersauren Lösung des Calciumsalzes wird hierauf durch Fällung mit Silbernitrat das chelidonsaure Silber bereitet und letzteres schließlich mit Salzsäure zerlegt.

Die Chelidonsäure kristallisiert in seideglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln. Sie ist eine zweibasische Säure, deren farblose Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer oder unlöslich sind. Beim Lösen in überschüssigem Alkali entstehen die gelb gefärbten Salze der drei- oder vierbasischen Xanthochelidonsäure oder Acetondioxalsäure: $C^7H^6O^7$ oder $CO[CH^2—CO—CO.OH]^2$, aus denen beim Behandeln mit Salzsäure wieder Chelidonsäure abgeschieden wird. Der Äthyläther der Xanthochelidonsäure entsteht unter Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Aceton und Oxalsäureäther; kochende rauchende Salzsäure erzeugt daraus Chelidonsäure (Claisen). Beim Kochen mit überschüssigem Alkali wird die Chelidonsäure in Aceton und zwei Moleküle Oxalsäure gespalten. Zink und verdünnte Essigsäure erzeugen Hydrochelidonsäure: $C^7H^{10}O^5$, Schmelzp. 143° (s. S. 522). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Normal-Pimelinsäure (s. S. 532); Ammoniak bildet Oxypyridindicarbonsäure: $C^7H^5NO^5 + H^2O$ (Chelidamsäure, Ammonchelidonsäure), welche bei 200° in CO^2, H^2O und Oxypyridin: C^5H^5NO, zerfällt. Bei 220° zersetzt sich die Chelidonsäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Bildung von Pyron oder Pyrokoman:

 oder , Schmelzp. 32,5°. Durch Erhitzen im luftverdünnten Raume spaltet sich die Chelidonsäure in CO^2 und Komansäure: $C^5H^3O^2—CO.OH$, Pyroncarbonsäure, welche in Wasser schwer lösliche, bei 250° schmelzende und hierbei in Pyron: $C^5H^4O^2$, und CO^2 zerfallende

Kristalle bildet. Isomer mit der Komansäure ist die Cumalinsäure: $C^6H^4O^4$ oder $\begin{array}{l} CH{=}{=}{=}C{-}CO.OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O.CO{-}CH{=}CH \end{array}$ (s. S. 571).

Mekonsäure: $C^7H^4O^7 + 3H^2O$ oder $\begin{array}{l} \diagup CH{=}{=}C{-}CO.OH \\ CO \qquad\qquad \diagdown O \\ \diagdown C(OH){=}C{-}CO.OH \end{array} + 3H^2O$,

Oxychelidonsäure, kommt nur im Milchsafte der Mohnpflanze, *Papaver somniferum*, und dem daraus dargestellten Opium in Verbindung mit den darin enthaltenen Basen vor (Sertürner, Seguin, Hesse, Ost u. a.). Zu ihrer Darstellung dient das bei der Morphindarstellung gewonnene mekonsaure Calcium: $C^7H^2CaO^7 + H^2O$ (s. dort). Letzteres wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Mekonsäure in das Ammoniumsalz übergeführt, dieses durch Umkristallisation gereinigt und schließlich durch Salzsäure die Säure daraus abgeschieden.

Die Mekonsäure kristallisiert in farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser und in Äther schwer, leichter in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie ist eine zweibasische und dreiatomige Säure, die aber meist nur zwei Atome Wasserstoff gegen Metall austauscht. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Mit überschüssigen Basen liefert sie, ähnlich wie die Chelidonsäure, gelbe, drei Atome Metall enthaltende Salze. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht Dioxypyridincarbonsäure: $C^6H^5NO^4 + H^2O$, Komenaminsäure, bei 250° schmelzend.

Durch Eisenoxydsalze färbt sich die Lösung der Mekonsäure und ihrer Salze blutrot. Diese Färbung verschwindet nicht beim Erwärmen mit Salzsäure — Unterschied von Essigsäure —, auch nicht beim Zusatz von Goldchlorid — Unterschied von Rhodanverbindungen —; Zinnchlorür bewirkt ein Verschwinden dieser Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas Kaliumnitrit wiederkehrt.

Beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt die Mekonsäure in Kohlensäureanhydrid und in einbasische Komensäure: $C^6H^4O^5$, Oxypyroncarbonsäure, die in harten, in Wasser schwer löslichen Warzen kristallisiert. Bei der trockenen Destillation gehen Mekonsäure und Komensäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Pyrokomensäure: $C^5H^4O^3$, über. Letztere kristallisiert in leicht löslichen, bei 121,5° schmelzenden Tafeln.

Zu den Säuren der Formel $C^nH^{2n-6}O^2$, welche drei doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten, gehören die Linolensäure: $C^{18}H^{30}O^2$, und die Isolinolensäure: $C^{18}H^{30}O^2$ (s. S. 726), sowie die Jecorinsäure: $C^{18}H^{30}O^2$ (s. S. 702).

o) Aminbasen.

(Amine, Amidbasen, Ammoniakbasen.)

Als Aminbasen bezeichnet man eine Gruppe stickstoffhaltiger, basischer Verbindungen, welche aufzufassen sind als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind.

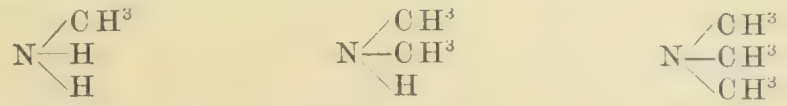
Leiten sich diese Aminbasen nur von einem Molekül Ammoniak ab, so bezeichnet man dieselben als Monamine, während die von zwei bzw. von drei Molekülen Ammoniak sich ableitenden Basen Diamine bzw. Triamine genannt werden, z. B.:

$$N\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ H \\ H \end{array}\right. \qquad N^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right. \qquad N^3\left\{\begin{array}{l} C^3H^5 \\ H^3 \\ H^3 \end{array}\right.$$

Monamin Diamin Triamin.

1. Monamine.

Je nachdem in dem Ammoniakmoleküle ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) ersetzt sind, unterscheidet man zwischen primären, sekundären und tertiären Monaminen, z. B.:



Primäres Sekundäres Tertiäres

Monamin.

Behufs Darstellung der als einsäurige Basen fungierenden Monamine erhitzt man gewöhnlich die Jod- oder Bromverbindungen einwertiger Alkoholradikale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefäßen auf etwa 100° (A. W. Hofmann), z. B.:

$$CH^3J + NH^3 = NH^2CH^3 + HJ$$
$$2\,CH^3J + NH^3 = NH(CH^3)^2 + 2\,HJ$$
$$3\,CH^3J + NH^3 = N(CH^3)^3 + 3\,HJ.$$

Der bei obigen Reaktionen gebildete Halogenwasserstoff vereinigt sich direkt mit den betreffenden Monaminen zu salzartigen Verbindungen. Werden letztere alsdann mit Kali- oder Natronlauge der Destillation unterworfen, so gehen die Monamine im freien Zustande über. Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist kein einheitliches, sondern besteht, da obige Reaktionen, namentlich bei den kohlenstoffarmen, primären Alkyljodiden, sich meist mehr oder minder gleichzeitig vollziehen, aus einem Gemenge von primärem, sekundärem und tertiärem Monamin mit quaternärem Ammoniumjodid (s. unten). Obschon die primären, sekundären und tertiären Monamine meist erhebliche Differenzen im Siedepunkte zeigen, ist eine vollständige Trennung derselben, besonders bei den kohlenstoffärmeren Gliedern, durch fraktionierte Destillation nur schwierig zu erreichen. Die sekundären Alkyljodide (z. B. Isopropyljodid) werden durch Erhitzen mit Ammoniak nur in primäre Monamine übergeführt; die tertiären Alkyljodide (z. B. tertiäres Butyljodid) liefern unter diesen Bedingungen überhaupt keine Aminbasen, sondern gehen, unter Abspaltung von HJ, in Olefine über.

Werden die einatomigen Alkohole mit Chlorzink-Ammoniak: $ZnCl^2 . NH^3$, auf 250 bis 260° erhitzt, so entstehen ebenfalls Gemische primärer, sekundärer und tertiärer Monamine (Merz). Das gleiche ist der Fall beim Erhitzen der Salpetersäureäther mit Ammoniak (Wallach). Über weitere Bildungsweisen s. unten.

Die Monamine zeigen in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Ammoniak. Die kohlenstoffärmsten Glieder bilden farblose, stark alkalisch reagierende, ammoniakalisch riechende, in Wasser sehr leicht lösliche Gase, die kohlenstoffreicheren dagegen farblose, zum Teil in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten. In bezug auf ihre basischen Eigenschaften übertreffen die Monamine das Ammoniak, und zwar nimmt die Stärke der Basizität bis zu einem gewissen Grade zu mit der Anzahl der durch Alkoholradikale vertretenen Wasserstoffatome, so daß die sekundären Monamine stärkere Basen sind als die primären, und diese wieder stärkere als das Ammoniak. Die tertiären Monamine zeigen dagegen nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit schwächere basische Eigenschaften als die sekundären und die primären, jedoch stärkere als das Ammoniak selbst.

Im Dampfzustande sind die Monamine, zum Unterschiede von dem Ammoniak, sämtlich brennbar. Mit Säuren vereinigen sie sich, entsprechend dem Ammoniak, ohne Abscheidung von Wasser, direkt zu Salzen, welche zum Unterschiede von den Ammoniumsalzen jedoch meist in Alkohol löslich sind. Die Chlorwasserstoffverbindungen der Aminbasen vereinigen sich, ähnlich wie das Chlorammonium, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid zu kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B.: $[(NH^2CH^3)HCl]^2 + PtCl^4$, Methylaminplatinchlorid; $(NH^2CH^3)HCl + AuCl^3$, Methylamingoldchlorid. Mit Aluminiumsulfat vereinigen sich die schwefelsauren Monamine zu Alaunen, welche sich von den gewöhnlichen weder durch die Art der Zusammensetzung, noch durch die Form der Kristalle unterscheiden.

Die wässerige Lösung der Monamine besitzt stark alkalische Reaktion und einen ätzend-alkalischen Geschmack. Gegen Metallsalzlösungen verhält sie sich ähnlich wie eine wässerige Ammoniaklösung.

Die tertiären Monamine, auch Nitrilbasen, Trialkylnitrile oder Trialkylamine genannt, charakterisieren sich dadurch, daß sie durch Einwirkung von salpetriger Säure kaum verändert werden, und daß sie sich beim Erwärmen mit Jodalkyl mit einem Molekül des letzteren direkt zu einem quaternären Ammoniumjodid oder Tetraalkylammoniumjodid vereinigen, z. B.:

$$\underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH^3)^3} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Tetramethylammoniumjodid.}}{N(CH^3)^4J}$$

Die Tetraalkylammoniumjodide, welche aufzufassen sind als Jodammonium: NH^4J, in dem sämtliche vier Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) ersetzt sind, sind sehr beständige, gut kristallisierende Verbindungen. Dieselben werden durch wässerige Kalilauge, selbst beim Erwärmen nicht zerlegt. Behandelt man diese quaternären Ammoniumjodide mit feuchtem Silberoxyd oder die entsprechenden quaternären Ammoniumchloride mit alkoholischer Kalilauge, so werden dieselben in quaternäre Ammoniumbasen oder Tetraalkylammoniumbasen, d. h. Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem die vier Atome Wasserstoff des Ammoniums durch einwertige Alkoholradikale ersetzt sind, übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Tetramethylammoniumjodid}}{2\,N(CH^3)^4J} + Ag^2O + H^2O = 2\,AgJ + \underset{\text{Tetramethylammoniumhydroxyd.}}{2\,N(CH^3)^4.OH}$$

Diese Ammoniumbasen verhalten sich in chemischer Beziehung sehr ähnlich den ätzenden Alkalien, indem ihre konzentrierten Lösungen nicht allein wie diese ätzend wirken, sondern auch imstande sind, Fette zu verseifen, Metallsalzlösungen zu fällen und sich mit Säuren unter Wasserabspaltung zu Salzen zu verbinden, die den Alkalisalzen vollkommen entsprechen. An der Luft nehmen die Ammoniumbasen begierig Feuchtigkeit und CO^2 auf. Durch trockene Destillation werden die Tetraalkylammoniumjodide und die Tetraalkylammoniumbasen unter Bildung tertiärer Monamine zersetzt, z. B.:

a. $N(CH^3)^3CH^3J = N(CH^3)^3 + CH^3J$

b. $N(C^2H^5)^3C^2H^5.OH = N(C^2H^5)^3 + C^2H^4 + H^2O.$

Die Reaktion b. dient zur Reindarstellung der tertiären Monamine.

Die sekundären Monamine oder die Imidbasen oder Dialkylimide, welche die zweiwertige Gruppe NH: die Imidgruppe, enthalten, kennzeichnen sich dadurch, daß sie bei der Einwirkung von salpetriger Säure

durch Eintritt der einwertigen Nitrosogruppe: NO, in Nitrosoverbindungen, Nitrosamine, verwandelt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylamin}}{NH(CH^3)^2} + HNO^2 = \underset{\text{Nitrosodimethylamin.}}{N(NO)(CH^3)^2} + H^2O$$

Diese Nitrosoverbindungen bilden meist ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche durch Kochen mit Salzsäure wieder in salpetrige Säure und sekundäres Monamin zerfallen. Die Nitrosamine können daher häufig zur Reindarstellung der sekundären Monamine dienen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung liefern die Nitrosamine Hydrazine (s. dort).

Mit Jodalkyl (1 Mol.) verbinden sich die sekundären Monamine zu den jodwasserstoffsauren Salzen tertiärer Monamine, aus welchen letztere durch Destillation mit Kalilauge leicht abzuscheiden sind, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylamin}}{NH(CH^3)^2} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Jodwasserstoffs. Trimethylamin.}}{N(CH^3)^3HJ}$$

Die primären Monamine oder die Amidbasen oder Alkylamide, welche die einwertige Amidogruppe: NH^2, enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und einen einatomigen Alkohol, z. B.:

$$\underset{\text{Methylamin}}{NH^2CH^3} + HNO^2 = \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH^3.OH} + 2N + H^2O$$

Die primären Monamine liefern die Isonitrilreaktion (s. S. 170), ferner lassen sie sich leicht in Senföle verwandeln (s. dort). Beide Reaktionen dienen zu ihrer Erkennung. Sie verbinden sich zunächst nur mit einem Molekül eines Jodalkyls zu jodwasserstoffsauren Salzen sekundärer Monamine, z. B.:

$$\underset{\text{Methylamin}}{NH^2CH^3} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Jodwasserstoffs. Dimethylamin.}}{NH(CH^3)^2HJ}$$

Aus letzterer Verbindung kann dann die freie Base durch Destillation mit Kalilauge und durch Überführung in das Nitrosamin weiter gekennzeichnet werden.

Die primären Monamine entstehen, frei von sekundären und tertiären Monaminen (vgl. S. 763), bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Nitrile (s. dort), bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Isonitrile (s. dort), bei der Reduktion der Nitroethane (s. S. 643), bei der Reduktion der Acetoxime (s. S. 369) und der Aldoxime (s. S 336) mit Natriumamalgam und Essigsäure oder Zinkstaub und Essigsäure (Goldschmidt), z. B.:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{(CH^3)^2C:N.OH} + 4H = H^2O + \underset{\text{Isopropylamin.}}{(CH^3)^2CH.NH^2}$$

Läßt man Brom in alkalischer Lösung auf die Säureamide mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen (vgl. S. 632) einwirken, so entstehen zunächst Bromamide, die jedoch beim Erhitzen mit Kalilauge unter CO^2-Abspaltung primäre Aminbasen liefern (A. W. Hofmann), z. B.:

$$\underset{\text{Propionsäureamid}}{C^2H^5—CO.NH^2} + KOH + 2Br = \underset{\text{Propionsäure-Bromamid}}{C^2H^5—CO.NHBr} + KBr + H^2O$$

$$C^2H^5—CO.NHBr + 3KOH = \underset{\text{Äthylamin.}}{C^2H^5.NH^2} + K^2CO^3 + KBr + H^2O$$

Ein sehr bequemes Hilfsmittel zur Darstellung von primären Monaminen bildet das Phtalimid: $C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$. Letzteres geht in alkoholischer Lösung

durch alkoholische Kalilauge in Phtalimidkalium über, welches durch Einwirkung von Alkyljodid in Alkylphtalimid verwandelt wird. Dieses kann dann weiter durch rauchende Salzsäure leicht in Phtalsäure und primäres Monamin gespalten werden (Gabriel), z. B.:

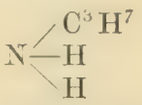
$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NK + C^2H^5J = KJ + C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC^2H^5$$

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC^2H^5 + 2\,H^2O + HCl = C^6H^4\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + NH^2.C^2H^5, HCl.$$

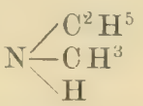
Auch durch Erhitzen der Salpetersäureäther mit alkoholischem Ammoniak werden hauptsächlich primäre Monamine gebildet (Wallach), z. B.:

$$\underset{\text{Salpeters. Äthyläther}}{C^2H^5.NO^3} + 2\,NH^3 = \underset{\text{Äthylamin.}}{C^2H^5.NH^2} + NH^4.NO^3$$

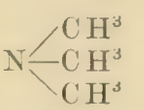
Die Zahl der Metamerien, welche bei den Aminbasen theoretisch möglich sind, ist eine sehr große, indem dieselben nicht allein bedingt werden durch die verschiedene Struktur der Alkoholradikale, sondern auch durch die Anzahl, welche von letzteren in das Ammoniakmolekül substituierend eingetreten ist, z. B.:



Propyl- und Isopropylamin



Äthyl-Methylamin



Trimethylamin.

Methylamin: NH^2CH^3. Das Methylamin findet sich im freien Zustande im Steinkohlenteeröl (Lunge), im Tieröl (Anderson, Weidel), im rohen Holzgeist (Lorin, Vincent), im Destillat der Schlempe (Vincent) und, durch Fermentwirkung gebildet, im Blut der Crustaceen (Fürth); als Salz kommt es vor in der Heringslake (Tollens) und in dem Kraute von *Mercurialis annua* und *perennis* (E. Schmidt) — Mercurialin. Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation verschiedener Alkaloide mit festem Kalihydrat, wie z. B. Coffeïn, Theobromin, Codeïn, Morphin, Narcotin, bei der Zersetzung des Fibrins durch Streptokokken (Emmerling), sowie bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf Blausäure und auf Chlorpikrin.

Zur Darstellung des Methylamins versetzt man in der Kälte eine Mischung gleicher Moleküle Acetamid und Brom mit Kalilauge von 10 Proz. bis zur Gelbfärbung und läßt alsdann diese Mischung in eine auf 60 bis 70° erwärmte konzentrierte Lösung von drei Molekülen KOH fließen. Nach kurzem Digerieren ist das gebildete Methylamin dann durch stärkeres Erwärmen auszutreiben. Über den Vorgang s. oben.

Das Methylamin ist ein farbloses, brennbares Gas von stark ammoniakalischem, schwach heringsartigem Geruch. Durch starke Abkühlung wird es flüssig; Siedep. — 6,7°. Es ist das in Wasser löslichste aller bisher bekannten Gase: 1 Vol. Wasser von 12° absorbiert 1150 Vol. Methylamingas. Die wässerige Methylaminlösung zeigt in ihrem Verhalten eine große Ähnlichkeit mit der des Ammoniaks, löst jedoch frisch gefälltes Kobalt- und Nickelhydroxydul nicht, ebensowenig Cadmiumhydroxyd, im Überschusse zugesetzt, wieder auf. Jod scheidet aus wässeriger Lösung einen roten Niederschlag: $CH^3.NJ^2$, aus. Mit Säuren verbindet sich das Methylamin durch direkte Addition zu leicht löslichen, an der Luft zerfließlichen Salzen. Das Methylaminhydrochlorid: $NH^2.CH^3, HCl$, schmilzt bei 226°. Das Methylaminplatinchlorid: $(NH^2.CH^3, HCl)^2PtCl^4$, bildet hexagonale, gelbe Täfelchen oder Blättchen (Schmelzp. 224°), das Methylamingold-

chlorid: $NH^2.CH^3$, $HCl + AuCl^3 + H^2O$, leicht lösliche, an der Luft verwitternde, gelbe Nadeln. Methylaminpikrat: $NH^2.CH^3$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$, bildet hellgelbe, bei 215° schmelzende Blättchen.

Das Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, kommt in der Heringslake vor (Bocklisch); es bildet sich bei der Fäulnis von Fischen (Moerner). Dimethylamin siedet bei + 7,2°. Dasselbe wird am leichtesten rein erhalten durch Kochen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin (aus salzsaurem Dimethylanilin und KNO^2 in wässeriger Lösung darstellbar) oder von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge. Das Dimethylaminhydrochlorid: $NH(CH^3)^2$, HCl, ist im trockenen Zustande leicht in Chloroform löslich (Unterschied vom $NH^2.CH^3$, HCl und NH^4Cl). Das Dimethylaminplatinchlorid: $[NH(CH^3)^2, HCl]^2PtCl^4$, kristallisiert dimorph-rhombisch (Schmelzp. 206°); das Golddoppelsalz: $NH(CH^3)^2$, $HCl + AuCl^3$, bildet nicht schwer lösliche, gelbe Nadeln (Schmelzp. 202°), das Pikrat: $NH(CH^3)^2$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$, glänzende, schwer lösliche Blättchen (Schmelzp. 155 bis 156°).

Stovaïn.

Das als Cocaïnersatz arzneilich angewendete „Stovaïn" ist das Hydrochlorid der Dimethylaminoverbindung des tertiären Benzoësäure-Amyläthers:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C(OH)\!-\!C^2H^5 \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C(O.C^7H^5O)\!-\!C^2H^5$$

Tert. Amylalkohol (Amylenhydrat s. S. 286) — Tert. Benzoësäure-Amyläther

$$\begin{matrix} CH^2.N(CH^3)^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C(O.C^7H^5O)\!-\!C^2H^5,\ HCl$$

Stovaïn.

Zur Darstellung des Stovaïns läßt man Magnesiumäthyljodid auf Dimethylaminoaceton: $(CH^3)^2N.CH^2\!-\!CO\!-\!CH^3$ [1]) einwirken und zersetzt dann das gebildete Additionsprodukt durch Wasser (s. S. 203). Das hierdurch erhaltene Dimethylamino-Amylenhydrat wird dann durch Einwirkung von Benzoylchlorid in den bei 57° siedenden Benzoësäureester verwandelt und letzterer schließlich in das Hydrochlorid übergeführt (Fourneau).

Eigenschaften. Das Stovaïn bildet ein weißes, kristallinisches, bei 175° schmelzendes Pulver, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol mit schwach saurer Reaktion löst. In Äther ist dasselbe fast unlöslich. Die Lösung des Stovaïns besitzt einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Quecksilberchloridlösung bewirkt in der wässerigen Stovaïnlösung (1 : 100) eine weiße Trübung, jedoch klärt sich die Mischung alsbald unter Abscheidung öliger Tröpfchen. Jod-Jodkalium ruft eine rotbraune, Kalilauge eine weiße, alsbald in ölige Tröpfchen übergehende Trübung hervor.

Wird 0,1 g Stovaïn mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglase 5 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, so macht sich nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser ein Geruch nach Benzoësäureamyläther bemerkbar; beim Erkalten der Mischung scheidet sich Benzoësäure aus. 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) rufen in 5 ccm Stovaïnlösung (1 : 100) keine kristallinische Ausscheidung hervor, ebensowenig tritt eine Ausscheidung ein, wenn 5 ccm Stovaïnlösung (1 : 100) mit 5 Tropfen Chromsäurelösung (3 : 100) und hierauf mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proz. versetzt werden (Unterschied von Cocaïn).

[1]) Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Monochloraceton darstellbar (Siedep. 123°).

Trimethylamin: $N(CH^3)^3$.

Syn.: Trimethylaminum (Propylamin, *Propylaminum*).

Das Trimethylamin, welches früher mit dem ihm metameren Propylamin: $NH^2.C^3H^7$, verwechselt und daher auch als Propylamin bezeichnet wurde, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Im freien Zustande findet es sich in der Heringslake (Wertheim, Winkler, Bocklisch), in dem Kraute von *Chenopodium vulvaria* (Dessaignes), in den Blüten von *Crataegus oxyacantha* (Wicke), in der Flechte *Sticta fuliginosa* (Dickson), im Steinkohlenteeröl (Lunge) und im Tieröl (Weidel). Im gebundenen Zustande kommt es vor in den Kamillenblüten, in den Arnikablüten, im Kraute vieler Chenopodiumarten, in den Runkelrübenblättern, im Hopfen, im Mutterkorn, im Fliegenschwamm, in der Rübenmelasse, im Lebertran, im Harn usw. Bei einem großen Teile dieser Vorkommnisse dürfte es sich um ein Zersetzungsprodukt des Cholins, Betaïns und verwandter Stoffe, welches erst bei der Darstellung durch Kali- oder Natronlauge gebildet wird, handeln.

Das Trimethylamin wird gebildet bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin und Codeïn, beim Erhitzen von Cholin, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak (s. S. 763). Beträchtliche Mengen Trimethylamin entstehen neben anderen Aminbasen und Ammoniak bei der trockenen Destillation der Schlempe (s. S. 163).

Darstellung. Um Trimethylamin zu arzneilichen Zwecken darzustellen, versetze man Heringslake mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion und unterwerfe das Gemisch in einer Retorte oder einer Destillierblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, so lange der Destillation, als noch eine heringsartig riechende, alkalisch reagierende Flüssigkeit übergeht, welche am geeignetsten direkt in Salzsäure eingeleitet wird. Das so gewonnene Destillat werde zur Trockne verdampft und alsdann der im wesentlichen aus Chlorammonium sowie salzsaurem Di- und Trimethylamin bestehende Verdampfungsrückstand mit starkem, kaltem Alkohol, welcher das Chlorammonium nur sehr wenig löst, extrahiert. Die auf diese Weise gewonnene Di- und Trimethylaminsalzlösung verdampfe man zur Trockne, extrahiere den Verdampfungsrückstand von neuem mit starkem Alkohol, verdampfe das Filtrat abermals zur Trockne und unterwerfe schließlich 1 Tl. des hierbei verbliebenen salzsauren Di- und Trimethylamins mit 1 Tl. Ätznatron und 4 Tln. Wasser der Destillation. Das Übergehende fange man unter sorgfältiger Abkühlung in 1 Tl. Wasser auf (s. Fig. 98 oder 99 auf S. 304 im I. anorg. Tle.) und verdünne endlich das Destillat bis zum spez. Gew. 0,975 bei 15^0, entsprechend einem Gehalte von annähernd 10 Proz. $NH(CH^3)^2 + N(CH^3)^3$.

Zur Darstellung des wasserfreien Trimethylamins verfahre man entsprechend der Bereitung des wasserfreien Ammoniaks, s. I. anorg. Tl., S. 301. Das aus der Heringslake nach obigen Angaben dargestellte Trimethylamin enthält noch wechselnde Mengen von Methylamin und besonders Dimethylamin, sowie vielleicht auch von kohlenstoffreicheren Aminbasen.

Chemisch rein wird Trimethylamin leicht erhalten durch trockene Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd (s. unten). Als salzsaures Salz resultiert dasselbe, wenn 50 g Chlorammonium mit 440 g Formaldehydlösung von 40 Proz. drei Stunden lang im Autoklaven auf 120^0 erhitzt werden (Eschweiler, Koeppen):

$$2\,NH^4Cl + 9\,CH^2O = 2\,N(CH^3)^3, HCl + 3\,CO^2 + 3\,H^2O.$$

Eigenschaften. Das reine Trimethylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stark alkalisch reagierendes, ammoniakalisch-heringsartig

riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas, welches bei niedriger Temperatur sich zu einer bei + 3,5° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das dem Trimethylamin metamere Propylamin: $NH^2.C^3H^7$, siedet erst bei 49°. Die Salze des Trimethylamins sind zerfließlich und in Alkohol löslich. Das Trimethylaminplatinchlorid: $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$, bildet orangerote Oktaeder (Schmelzp. 218 bis 220°), das Trimethylamingoldchlorid: $[N(CH^3)^3HCl + AuCl^3]$, gelbe, schwer lösliche Nadeln (Schmelzp. 235°). Mit Jodmethyl verbindet sich das Trimethylamin direkt zu festem, in farblosen Prismen kristallisierendem Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in das kristallinische, zerfließliche Tetramethylammoniumhydroxyd: $N(CH^3)^4.OH + H^2O$, übergeht. Letzterer Formel entspricht diese Ammoniumbase (s. S. 764), nachdem sie längere Zeit im Vakuum getrocknet ist. Durch Einwirkung von Jod geht das Tetramethylammoniumjodid in schwer lösliche, violett bis braunschwarz gefärbte Perjodide über. Das Tetramethylammoniumtrijodid: $N(CH^3)^4J^4$, ist als Jodoformersatz empfohlen.

Die wässerige 10proz. Lösung des Trimethylamins findet zeitweilig beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Trimethylaminlösung sei ungefärbt. Nach der Neutralisation mit Salzsäure, Eindampfen im Wasserbade und vollständigem Austrocknen über Schwefelsäure liefere dieselbe (2 bis 3 g) einen weißen, in absolutem Alkohol vollkommen löslichen Rückstand. Der Gehalt der Trimethylaminlösung läßt sich maßanalytisch, ähnlich wie der der Ammoniakflüssigkeit (s. I. anorg. Tl., S. 582) feststellen. 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,059 g $N(CH^3)^3$.

Die Trimethylaminlösung werde in gut mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Das Äthylamin: $NH^2.C^2H^5$, siedet bei + 19°; das Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$, bei 56°; das Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$, bei 90°; das Propylamin: $NH^2.C^3H^7$, bei 49°; das Isopropylamin: $NH^2.C^3H^7$, bei 32°; das Normal-Butylamin: $NH^2.C^4H^9$, bei 77°; das Isobutylamin: $NH^2.C^4H^9$, bei 66°; das Isoamylamin: $NH^2.C^5H^{11}$, bei 95°; das Normal-Hexylamin: $NH^2.C^6H^{13}$, bei 129°; das Allylamin: $NH^2.C^3H^5$, bei 58°; das Diallylamin: $NH(C^3H^5)^2$, bei 111°; das Triallylamin: $N(C^3H^5)^3$, bei 150°.

Von diesen Monaminen sollen Normal-Butylamin, Isoamylamin und Normal-Hexylamin in geringer Menge im roten Lebertran vorkommen (Gautier, Mourgues).

Arzneilich empfohlen sind: Tetramethylammoniumhydroxyd: $N(CH^3)^4.OH$, und Tetramethylammoniumformiat: $N(CH^3)^4.HCO^2$, beides hygroskopische, kristallinische Massen, gegen Gicht und Gelenkrheumatismus, sowie Tetraäthylammoniumtrijodid: $N(C^2H^5)^4J^3$, braunviolette Kristalle, als Jodoformersatz. Die quaternären Ammoniumbasen und deren Chloride usw. sind stark giftig: sie zeigen Curare- und Muscarinwirkung. Valeryltrimethylammoniumchlorid: $N(CH^3)^3.C^5H^{11}Cl$, wird als Valearin, das damit isomere Isoamyltrimethylammoniumchlorid: $N(CH^3)^3.C^5H^{11}Cl$, als Amylarin bezeichnet.

Phosphine. Ähnlich wie sich die Monamine vom Ammoniak: NH^3, ableiten, leiten sich die Phosphine oder die Phosphorbasen vom Phosphorwasserstoff: PH^3, ab. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodalkyle, oder von Phosphoniumjodid: PH^4J, auf ein Gemisch von Zinkoxyd und Jodalkyl bei 150° (A. W. Hofmann). Auch beim Erhitzen von Jodphosphonium mit den betreffenden Alkoholen auf 160 bis 180° oder von Phosphorcalcium mit Jodalkyl werden Phosphine gebildet

(Thénard). Die Phosphine, von denen, ähnlich wie von den Aminbasen, primäre, sekundäre und tertiäre bekannt sind, sind meist farblose, stark lichtbrechende, flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von betäubendem Geruch. Im Vergleich mit den Monaminen tragen sie nur noch den Charakter schwacher Basen. Die tertiären Phosphine verbinden sich mit Jodalkyl zu quaternären Alkylphosphoniumjodiden, welche durch feuchtes Silberoxyd in quaternäre Alkylphosphoniumhydroxyde übergehen. An der Luft oxydieren sie sich leicht, häufig sogar unter Selbstentzündung. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefern die primären Phosphine Alkylphosphosäuren, die sekundären Alkylphosphinsäuren, die tertiären Alkylphosphinoxyde, z. B.:

$PH^2.C^2H^5$, Äthylphosphin, $C^2H^5.PO(OH)^2$, Äthylphosphosäure,
$PH(C^2H^5)^2$, Diäthylphosphin, $(C^2H^5)^2PO(OH)$, Diäthylphosphinsäure,
$P(C^2H^5)^3$, Triäthylphosphin, $(C^2H^5)^3PO$, Triäthylphosphinoxyd.

Das Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, welches eine farblose, bei 127° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,812 bei 12° bildet, ist ein höchst empfindliches Reagens auf Schwefelkohlenstoff (s. unter Allylsenföl), mit dem es sich zu schön morgenroten Prismen: $P(C^2H^5)^3CS^2$, vereinigt.

Arsine, Stibine. Die den Monaminen entsprechenden, vom Arsenwasserstoff: AsH^3, bzw. vom Antimonwasserstoff: SbH^3, sich ableitenden Arsine und Stibine, von denen bei den Stibinen nur tertiäre Verbindungen bekannt sind, tragen keinen basischen Charakter mehr. Die tertiären Arsine und Stibine verbinden sich jedoch mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor (Cl^2), sowie, ähnlich wie die tertiären Amine, mit Jodalkyl zu quaternären Alkylarsonium- bzw. Alkylstiboniumjodiden, die durch feuchtes Silberoxyd in quaternäre Alkylarsonium- bzw. Alkylstiboniumhydroxyde übergeführt werden. Die tertiären Arsine und Stibine entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Arsennatrium: $AsNa^3$, bzw. auf Antimonkalium: SbK^3, sowie von Zinkalkyl auf $AsCl^3$ bzw. auf $SbCl^3$.

Monomethylarsin: $AsH^2.CH^3$, entsteht als sehr giftiges Gas durch Reduktion von Methylarsendichlorid oder von methylarsinsaurem Natrium (s. unten) mit amalgamiertem Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure. Das Monoäthylarsin: $AsH^2.C^2H^5$, siedet bei 36°.

Methylarsendichlorid: $AsCH^3Cl^2$, wird durch Erwärmen von Kakodyltrichlorid auf 40 bis 50° gebildet; Siedep. 133°. Kakodyltrichlorid: $(CH^3)^2AsCl^3$, durch Einwirkung von PCl^5 auf Kakodylsäure dargestellt, kristallisiert in durchsichtigen Säulen.

Kakodylsäure: $(CH^3)^2As\lessgtr^{O}_{OH}$, Dimethylarsinsäure, wird erhalten, wenn man zu 1 Mol. Kakodyloxyd (s. S. 395), welches sich unter Wasser befindet, langsam 2 Mol. Quecksilberoxyd zufügt:

$$As^2(CH^3)^4O + 2\,HgO + H^2O = 2\,Hg + 2\,(CH^3)^2AsO.OH.$$

Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird bei mäßiger Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol umkristallisiert. Farblose, geruchlose, in Wasser leicht lösliche, rhombische Kristalle, die bei 200° schmelzen. Die Kakodylsäure und ihre Salze zeichnen sich durch eine relativ geringe Giftigkeit aus; dieselben finden arzneiliche Anwendung.

Kakodylsaures Natrium: $(CH^3)^2As{=}O.ONa$, bildet ein weißes, in Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver.

Kakodylsaures Quecksilber: $[(CH^3)^2As{=}O.O]^2Hg$, durch Lösen von frisch gefälltem HgO in wässeriger Kakodylsäure und freiwilliges Ver-

dunstenlassen der Lösung dargestelllt, bildet feine, weiße, leicht zersetzliche Nadeln.

Kakodylsaures Eisenoxyd ist ein graugelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser, besonders in der Wärme löslich ist.

Methylarsensäure: $CH^3.As{=}O(OH)^2$, Methylarsinsäure, findet als Natriumsalz: $CH^3.As{=}O(O.Na)^2 + 6\,H^2O$, **„Arrhenal"**, arzneiliche Verwendung. Die Methylarsinsäure entsteht durch Oxydation von Monomethylarsin: $AsH^2.CH^3$, mit Salpetersäure: durch Einleiten in neutrale Silbernitratlösung; dieselbe kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 161° schmelzenden Blättern.

Das Arrhenal (Arrhenol, Arsynal) wird erhalten durch Lösen von 16 g As^2O^3, 19,4 g NaOH in einem Gemisch von 190 ccm Wasser und 150 ccm absolutem Alkohol, Zufügen von 10,3 ccm Jodmethyl und drei bis viertägiges Stehenlassen des klaren Gemisches in einem verschlossenen Gefäße (Klinger, Kreutz). Farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kristalle mit wechselndem Wassergehalt (6 und 5 Mol. H^2O). Arrhenal verwittert an der Luft, zeigt alkalische Reaktion und wird in wässeriger Lösung durch Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleiacetat und Quecksilberchlorid gefällt: Unterschied von kakodylsaurem Natrium. Arrhenal und kakodylsaures Natrium geben direkt nicht die üblichen Arsenreaktionen.

Als Arrhenal-Lithiumpräparat wird das Lithiumsalz einer Chlormethylarsinsäure: $CH^3.As = O\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$ (?), bezeichnet, die durch Eindampfen von Methylarsinsäure mit Salzsäure erhalten werden soll. Zerfließliche Kristalle.

Diäthylarsin: $AsH(C^2H^5)^2$, soll nach Biginelli als giftiges, knoblauchartig riechendes Gas bei der Einwirkung gewisser Schimmelpilze auf arsenhaltige Materialien entwickelt werden (s. biologischer Arsennachweis, I. anorg. Tl., S. 404).

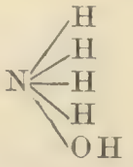
Cholin: $C^5H^{15}NO^2$.

Syn.: Sinkalin, Bilineurin, Amanitin, Trimethyl-Äthylen-Hydrat-Ammoniumhydroxyd, Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

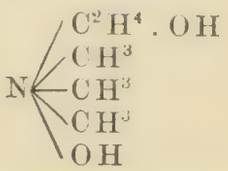
Das Cholin ist zuerst von Strecker (1862) in der Galle aufgefunden und daher mit diesem Namen bezeichnet worden; später wurde es als das Zersetzungsprodukt des im Gehirn (Liebreich), im Nervenmark, im Eidotter (Diakonow) und in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Lecithins (siehe S. 705) bekannt. Es findet sich ferner, als Amanitin bezeichnet, im Fliegenschwamm, *Agaricus muscarius* (Schmiedeberg, Harnack), und tritt als Spaltungsprodukt des in dem weißen Senf enthaltenen Alkaloids Sinapin auf — Sinkalin — (v. Babo, Hirschbrunn).

Nach jenen Beobachtungen ist das Cholin in einer Reihe von tierischen und besonders von pflanzlichen Materialien aufgefunden worden, jedoch ist es hierbei fraglich, ob das abgeschiedene Cholin bereits als solches hierin vorhanden war oder erst als ein Zersetzungsprodukt der weit verbreiteten Lecithine entstanden ist. Cholin wurde z. B. dargestellt aus menschlichen Placenten, aus ein bis zwei Tage alten Leichen, aus dem Blute, aus Heringslake, aus Baumwollen-, Buchen-, Wicken-, Bockshornsamen, aus *Secale cornutum*, *Boletus luridus*, *Helvella esculenta*, aus Rüben, Hopfen, Belladonna, Hyoscyamus, Scopolia, Calmuswurzel, Lupinen- und Kürbiskeimlingen, Ilexblättern (*Ilex paraguayensis*), Arecanüssen und aus vielen anderen pflanzlichen Materialien.

Das Cholin ist eine Ammoniumbase, die aufzufassen ist als Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Oxäthyl: $C^2H^4.OH$, und drei Atome Wasserstoff durch Methyl: CH^3, ersetzt sind:

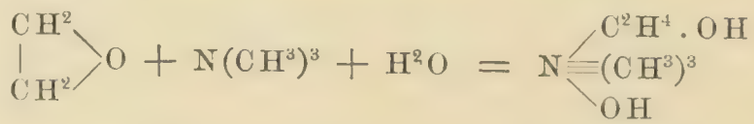


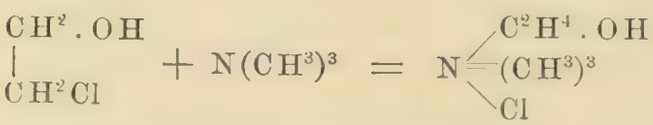
Ammoniumhydroxyd



Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

Entsprechend dieser Auffassungsweise kann das Cholin synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Äthylenoxyd: C^2H^4O, oder Äthylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, auf Trimethylamin: $N(CH^3)^3$ (Wurtz):





Athylenoxyd verbindet sich mit Trimethylamin in konzentrierter wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Cholin, wogegen Äthylenchlorhydrin zur Bildung von Cholinchlorid mit alkoholischer Trimethylaminlösung in äquivalenter Menge zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt werden muß.

Cholinnitrat bzw. Cholinbromid entsteht auch, wenn Trimethylaminäthylenbromid (s. unten) (1 Mol.) mit Silbernitrat (2 Mol.) längere Zeit in wässeriger Lösung im Wasserbade oder sechs Stunden mit der 10fachen Menge Wasser auf 140 bis 150° erhitzt wird (E. Schmidt, J. Bode):

$$Br.N(CH^3)^3.C^2H^4Br + 2\,AgNO^3 + H^2O = NO^3.N(CH^3)^3.C^2H^4.OH + 2\,AgBr + HNO^3;$$

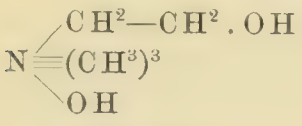
$$Br.N(CH^3)^3.C^2H^4.Br + H^2O = HBr + Br.N(CH^3)^3.C^2H^4.OH.$$

Zur Darstellung des naturellen, mit dem synthetischen identischen Cholins verwendet man am geeignetsten die Eidotter oder das daraus dargestellte Lecithin (s. S. 706). Die harten Eidotter werden zu diesem Zwecke im zerkleinerten Zustande zunächst wiederholt mit Äther und alsdann mit heißem Alkohol extrahiert, die so gewonnenen Auszüge hierauf miteinander gemischt und der Ätherweingeist davon abdestilliert. Der hierbei verbleibende Rückstand ist zur Zerlegung des darin enthaltenen Lecithins sodann eine Stunde lang mit etwa der 50fachen Menge kalt gesättigten Barytwassers zu kochen, der Barytüberschuß hierauf aus dem heißen Filtrat durch Einleiten von CO^2 zu entfernen und die abermals filtrierte Flüssigkeit schließlich bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz einzudampfen. Der Verdampfungsrückstand werde alsdann mit absolutem Alkohol extrahiert, die erzielte Lösung A mit Salzsäure angesäuert und mit alkoholischer Platinchloridlösung im Überschuß, sowie etwas Äther versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe Niederschlag von Cholin-Platinchlorid ist zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit der wässerigen Lösung einer äquivalenten Menge Chlorkaliums einzudampfen und das so erzeugte Cholinchlorid durch absoluten Alkohol zu extrahieren. Letzteres bleibt beim Verdunsten

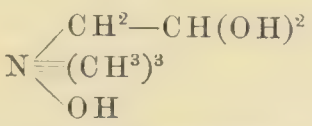
dieser Lösung bei 50 bis 60° und schließlich im Vakuum als eine weiße, kristallinische Masse: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Cl$, zurück, deren wässerige Lösung durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd, unter Vermeidung eines Überschusses, leicht in eine solche der freien Base: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).OH$, übergeführt werden kann. Durch Verdunsten dieser Lösung bei 50 bis 60°, und schließlich im Vakuum, kann endlich das Cholin im reinen Zustande erhalten werden.

Das Cholin kann aus obiger alkoholischer Lösung A auch mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung (im Überschuß) und etwas Äther als Quecksilberdoppelsalz gefällt, letzteres dann mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Auflösen in heißem Wasser durch H^2S zerlegt werden. Die abermals filtrierte Lösung ist hierauf bei mäßiger Wärme einzudampfen und, wie oben erörtert, zu behandeln. Die Spaltung des Lecithins kann auch durch wiederholtes vierstündiges Erwärmen mit etwa der 20fachen Menge Schwefelsäure von 10 Proz. im Wasserbade erzielt werden.

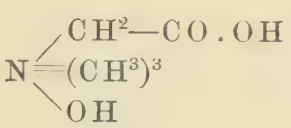
Das Cholin bildet eine farblose, sirupdicke, stark alkalisch reagierende, wenig giftige[1]), hygroskopische Masse, welche aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich damit zu einem Carbonat verbindet. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Kocht man die konzentrierte wässerige Lösung des Cholins, so zerfällt letzteres in Trimethylamin, Äthylenoxyd und Äthylenglycol. Konzentrierte Salpetersäure führt das wasserfreie Cholinchlorid in das giftige Pseudomuscarin über, welches dem Muscarin, dem Alkaloid des Fliegenschwammes, chemisch und physiologisch sehr nahe steht, vielleicht sogar damit identisch ist, während bei gemäßigter Oxydation das nicht giftige Betaïn (s. S. 449) gebildet wird:



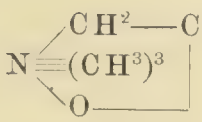
Cholin
$C^5H^{15}NO^2$



Pseudomuscarin
$C^5H^{15}NO^3$



Betaïn
$C^5H^{13}NO^3$.

oder  $+ H^2O$.

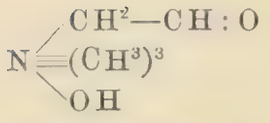
Die Umwandlung des Cholins in Pseudomuscarin und in Betaïn erfolgt noch leichter durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid (Schmiedeberg, Harnack, Nothnagel). Das Platindoppelsalz des Pseudomuscarins: $[C^5H^{14}NO^2.Cl]^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, bildet rotgelbe Oktaeder; das Golddoppelsalz: $C^5H^{14}NO^2Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Das Cholinchlorid: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).Cl$, das Cholinbromid: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).Br$, und das Cholinjodid: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).J$, bilden farblose, in Alkohol lösliche, feine Nadeln; das Cholincarbonat und -sulfat sind amorphe Salze. Das Platindoppelsalz des Cholins $[N(CH^3)^3(C^2H^4.OH).Cl]^2 + PtCl^4$, kristallisiert aus Wasser in leicht löslichen, rotgelben, monoklinen Tafeln (Schmelzp. 231°); das Golddoppelsalz: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).Cl] + AuCl^3$, in schwer löslichen gelben Nadeln (Schmelzpunkt 244°). Das Cholinquecksilberchlorid: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).Cl] + 6HgCl^2$, bildet farblose, schwer lösliche Kristalle (Schmelzp. 242°).

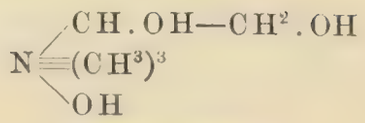
In naher Beziehung zum Cholin stehen der Betaïnaldehyd und das Isomuscarin (Oxycholin), die beide giftig wirken:

---

[1]) Erniedrigung des Blutdrucks.



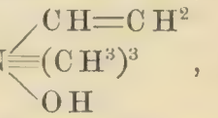
Betaïnaldehyd

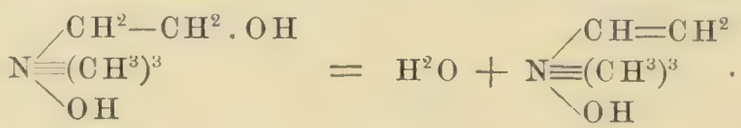


Isomuscarin.

Der Betaïnaldehyd wird als zerfließliches Sulfat erhalten, wenn das Additionsprodukt von Monochloracetal (s. S. 350) und Trimethylamin zwei Stunden lang mit überschüssigem Barytwasser gekocht und alsdann das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt wird. Das Platindoppelsalz $[C^5H^{12}NO.Cl]^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, bildet leicht lösliche, tafelförmige Kristalle; das Golddoppelsalz: $C^5H^{12}NO.Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Das Isomuscarin entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Additionsprodukt von Neurin (s. unten) und unterchloriger Säure: HClO. Das Platindoppelsalz: $[C^5H^{14}NO^2.Cl]^2 + PtCl^4$, bildet oktaedrische Kristalle (Schmelzp. 264°); das Golddoppelsalz: $C^5H^{14}NO^2.Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln (Schmelzp. 237°).

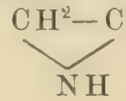
Neurin:  , Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd, findet sich in geringer Menge im menschlichen Harn (Kutscher, Lohmann) und in den Nebennieren (Lohmann). Dasselbe entsteht nach Brieger neben Neuridin (s. unten) bei fünf- bis sechstägiger Fäulnis von Fleisch (Wurstgift), sowie unter Umständen auch aus Cholin, unter dem Einflusse von Bakterien usw., durch Abspaltung von Wasser (E. Schmidt, J. Weiss):



Zur Darstellung des Neurins erhitzt man Äthylenbromid mit alkoholischer Trimethylaminlösung einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäße auf 50 bis 60° und zerlegt dann das hierbei gebildete, durch Umkristallisation aus Alkohol leicht zu reinigende Trimethylaminäthylenbromid: $Br.N(CH^3)^3C^2H^4Br$, in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd:

$$Br.N(CH^3)^3C^2H^4Br + Ag^2O = HO.N(CH^3)^3C^2H^3 + 2\,AgBr.$$

Stark alkalisch reagierende, hygroskopische, stark giftig (curareartig) wirkende Masse. Beim Kochen der konzentrierten Lösung wird es unter Entwickelung von Trimethylamin zersetzt. Das Platindoppelsalz: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2 + PtCl^4$, bildet schwer lösliche, oktaedrische Kristalle (Schmelzp. 213°); das Golddoppelsalz: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl] + AuCl^3$, gelbe, schwer lösliche Nadeln (Schmelzp. 230°). Das Pikrat bildet federbartartig gruppierte, gelbe Nadeln (Schmelzp. 263°).

Vinylamin: $NH^2.C^2H^3$, entsteht nicht durch Einwirkung von Vinylbromid auf Ammoniak. Die alkalisch reagierende, ammoniakartig riechende, bei 55° siedende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bromäthylamin: $CH^2Br—CH^2.NH^2$, erhalten wird, ist nach Howard und Marckwald als Dimethylenimin:  , anzusehen.

2. Diamine.

Wie bereits oben erwähnt, leiten sich die Diamine von zwei Molekülen Ammoniak: N^2H^6, ab. Je nachdem hierin zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff durch ein, zwei oder drei zweiwertige Alkoholradikale (Alkylene)

ersetzt sind, bezeichnet man dieselben, entsprechend den Monaminen, als primäre, sekundäre, tertiäre Diamine.

Die als zweisäurige Basen fungierenden Diamine entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Alkylendibromide bei 100° (A. W. Hofmann). Neben primären Diaminen entstehen hierbei auch kleinere oder größere Mengen von sekundären und tertiären Diaminen. Wendet man jedoch hierbei einen starken Überschuß von Ammoniak an, so resultieren hauptsächlich primäre Diamine (Kraut).

Primäre Diamine entstehen auch bei der Reduktion der Alkylendicyanide, der Nitrile zweibasischer Säuren, mit Natrium in alkoholischer Lösung (Ladenburg) z. B.:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2.NH^2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2.CN \\ | \\ CH^2.CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH^2—CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2—CH^2.NH^2 \end{matrix}$$

Dicyan — Äthylendiamin; Äthylencyanid — Putrescin.

Die Trennung der primären, sekundären und tertiären Diamine voneinander geschieht durch fraktionierte Destillation. Gegen salpetrige Säure verhalten sich die Diamine ähnlich wie die Monamine (s. S. 764 u. f.). Beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid liefern die primären Diamine, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in Wasser unlösliche, aus Alkohol gut kristallisierende Dibenzoylverbindungen, z. B.: $C^2H^4(NH.C^7H^5O)^2$. Mit Wasser liefern einige primäre Diamine Hydrate, die unzersetzt destillierbar sind. Bei der trockenen Destillation gehen die Hydrochloride einiger primärer Diamine in Alkylenimide über (s. unten).

Über die Methylenbasen s. S. 340.

Das Äthylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$, siedet bei 116,5°; das Äthylendiaminhydrat: $C^2H^4(NH^2)^2 + H^2O$, bei 118°; das Diäthylendiamin: $N^2H^2(C^2H^4)^2$, bei 145 bis 146°; das Triäthylendiamin: $N^2(C^2H^4)^3$, bei 210°.

Sublamin soll eine Doppelverbindung von 3 Mol. $HgSO^4$ und 8 Mol. $C^2H^4(NH^2)^2$ sein. Weiße, in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösliche Nadeln. Als Desinfizienz an Stelle von $HgCl^2$ arzneilich empfohlen (E. Schering). Für die gleichen Zwecke soll eine Lösung von 10 g Mercuricitrat, 4 g Äthylendiamin in 86 g Wasser verwendet werden: *Hydrargyrum citricum-Aethylendiamin* (Zimmer u. Co.).

Argentamin ist eine Lösung von 10 g Silberphosphat und 10 g Äthylendiamin in 100 g Wasser. Farblose, alkalisch reagierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,077 bis 1,081, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Mengenverhältnis mischt. Kochsalz und Eiweiß enthaltende Flüssigkeiten rufen keine Niederschläge hervor (E. Schering). Zur Bestimmung des Silbergehaltes versetze man 1 ccm Argentamin mit 5 ccm Salpetersäure von 25 Proz. und 100 ccm Wasser und titriere mit Rhodanammoniumlösung (s. I. anorg. Tl., S. 1100).

Wird das salzsaure Äthylendiamin: $C^2H^4N^2H^4$, 2 HCl, der trockenen Destillation unterworfen, so wird salzsaures Diäthylendiamin (Piperazin) und Chlorammonium gebildet. Das Piperazin (s. unten) ist nicht identisch mit dem Spermin: C^2H^5N, einer Base, welche nach Schreiner, an Phosphorsäure gebunden, im menschlichen Sperma, im Kalbsherz und in der Kalbsleber enthalten ist, und welche sich bisweilen auch an der Oberfläche von pathologisch-anatomischen, unter Alkohol aufbewahrten Präparaten vorfindet (Majert, A. Schmidt). Stark alkalisch reagierende, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlösliche, feste Masse. Das Golddoppelsalz: C^2H^5N, HCl, $AuCl^3$, bildet glänzende, goldgelbe Tafeln. Nach A. Poehl kommt dem Spermin die Formel $C^5H^{14}N^2$ zu.

Das **Diäthylendiamin**: $HN<\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}>NH$ **(Piperazin)**, wird als Harnsäure lösendes Arzneimittel empfohlen. Dasselbe wird technisch dargestellt, indem man zunächst Diphenyldiäthylendiamin, durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Anilin bereitet, letzteres durch salpetrige Säure in die

$C^6H^5 . N<\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}>N . C^6H^5$ Diphenyldiäthylendiamin

$C^6H^4(NO) . N<\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}>N . C^6H^4(NO)$ Dinitrosoverbindung

$C^6H^4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}$ Nitrosophenol

$HN<\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}>NH$ Piperazin

Dinitrosoverbindung überführt und diese durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Piperazin und Nitrosophenol spaltet. Auch durch Einwirkung von SO^2 kann aus der Dinitrosoverbindung Piperazin gewonnen werden. Aus dem Einwirkungsprodukt von alkoholischem Ammoniak auf Äthylenbromid läßt sich Piperazin darstellen, indem man dasselbe durch N^2O^3 in die schwer lösliche, bei 154° schmelzende Dinitrosoverbindung: $C^4H^8(N . NO)^2$, verwandelt und letztere durch starke Salzsäure in salzsaures Piperazin und salpetrige Säure zerlegt (E. Schering).

Das Diäthylendiamin (Piperazin) kristallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, bei 104° schmelzenden, etwas hygroskopischen Blättern von alkalischer Reaktion. Es siedet bei 145 bis 146°. Durch Destillation über Zinkstaub geht es in Pyrazin: $C^4H^4N^2$ oder $N\begin{matrix}\diagup CH=CH\diagdown\\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}N$, über, eine Base, welche aus Wasser in farblosen, bei 55° schmelzenden, sehr flüchtigen (Siedepunkt 115°), heliotropartig riechenden Prismen kristallisiert. Durch Reduktion (Natrium und Alkohol) geht das Pyrazin wieder in Piperazin über. Das salzsaure Piperazin: $C^4H^{10}N^2, 2HCl + H^2O$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln.

Zum Nachweis des Piperazins im Harn kann die Fällbarkeit durch Pikrinsäure und durch Wismutjodidjodkalium dienen.

Sidonal und Neu-Sidonal bestehen aus chinasaurem Piperazin. Weißes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Als **Lycetol** wird das weinsaure Dimethylpiperazin: $(C^2H^4)^2(N . CH^3)^2$, $C^4H^6O^6$, bezeichnet. Dasselbe bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver (Schmelzp. 243°). Das freie Dimethylpiperazin resultiert als ein bei 153 bis 158° siedendes Öl beim Kochen von Piperazin mit methylschwefelsaurem Kalium: CH^3KSO^4, in wässeriger Lösung.

Lysidin oder Methylglyoxalidin: $C^4H^8N^2$ oder $\begin{matrix}CH^2 . NH\\ |\\ CH^2 . N\end{matrix}\geqslant C . CH^3$, ebenso wie Lycetol und Piperazin als Harnsäure lösendes Arzneimittel empfohlen, entsteht durch trockene Destillation von 1 Mol. salzsaurem Äthylendiamin mit 2 Mol. Natriumacetat. Starke, einsäurige, sehr zerfließliche Base, die bei 105° schmilzt und bei 195 bis 198° siedet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das weinsaure Lysidin: $C^4H^8N^2, C^4H^6O^6$, bildet durchsichtige Kristalle (Ladenburg).

Propylendiamin: $CH^3-CH . NH^2-CH^2 . NH^2$, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Propylenbromid darstellbar, siedet bei 119°. Mit Hilfe des Tartrats läßt sich dasselbe in seine beiden optischen Komponenten spalten.

Trimethylendiamin: $C^3H^6(NH^2)^2$, aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak dargestellt, ist eine bei 135 bis 136° siedende Flüssigkeit. Das salzsaure Salz liefert bei der trockenen Destillation NH^4Cl und Trimethylenimid: $C^3H^6.NH$, vom Siedep. 63°.

Tetramethylendiamin: $C^4H^8(NH^2)^2$, Putrescin, findet sich unter den Produkten der Fäulnis des Ornithins (s. S. 461), der Eiweißstoffe, besonders in Leichen (Ettinger, Brieger), sowie im Harn bei Cystinurie (Udransky, Baumann) und im Pankreasinfusum. Künstlich wird dasselbe durch Reduktion von Äthylencyanid: $C^2H^4(CN)^2$, oder von Pyrroldioxim (durch Einwirkung von $NH^2.OH$ auf Pyrrol darstellbar) durch Natrium (in Lösung in absolutem Alkohol) erhalten. Piperidinartig riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und dann erst wieder bei 23 bis 24° schmilzt. Nicht giftig. Das Hydrochlorid liefert bei der trockenen Destillation NH^4Cl und Tetramethylenimid: $C^4H^8.NH$, Pyrrolidin (s. dort).

Das Platindoppelsalz: $C^4H^8(NH^2)^2$, $2HCl + PtCl^4$, bildet schwer lösliche Nadeln oder Blättchen; das Golddoppelsalz: $C^4H^8(NH^2)^2$, $2HCl + 2AuCl^3 + 2H^2O$, gelbe, schwer lösliche Blättchen. Die Dibenzoylverbindung: $C^4H^8(NH.C^7H^5O)^2$, kristallisiert in glänzenden, bei 175° schmelzenden Nadeln oder Blättchen, die in Wasser unlöslich sind.

Pentamethylendiamin: $C^5H^{10}(NH^2)^2$, Cadaverin, findet sich unter den Fäulnisprodukten des Eiweißes, im Pankreasinfusum, im Darminhalt (Brieger), sowie im Harn bei Cystinurie (Udransky, Baumann). Künstlich wird es durch Reduktion von Trimethylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Piperidinartig riechende, bei 178 bis 179° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Durch trockene Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin entsteht Chlorammonium und salzsaures Piperidin: $C^5H^{10}.NH, HCl$. Das Pentamethylendiamin ist nicht giftig.

Das Platindoppelsalz: $C^5H^{10}(NH^2)^2$, $2HCl + PtCl^4$, bildet rotgelbe, schwer lösliche Prismen (Schmelzp. gegen 215°); das Golddoppelsalz: $C^5H^{10}(NH^2)^2$, $2HCl + 2AuCl^3$, gelbe bei 187° schmelzende Nadeln. Die Dibenzoylverbindung: $C^5H^{10}(NH.C^7H^5O)^2$, kristallisiert in Nadeln, die in Wasser unlöslich sind (Schmelzp. 130°).

Mit Cadaverin ist vielleicht das Muskulamin identisch, welches bei der Hydrolyse des Muskelfleisches entstehen soll.

Neuridin: $C^5H^{14}N^2$, isomer mit Pentamethylendiamin, findet sich im frischen Gehirn des Menschen, im Eidotter (Spuren), sowie in den Fäulnisprodukten des Fleisches, der Fische, des Käses und des Leimes. Widrig riechende, gelatinöse Masse, welche leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther ist. Wird durch $HgCl^2$ gefällt. Nicht giftig (Brieger). Platin- und Golddoppelsalze kristallisieren in Nadeln. Das Pikrat ist sehr schwer löslich.

Weitere, mit dem Neuridin und dem Pentamethylendiamin isomere Basen sind das Saprin: $C^5H^{14}N^2$, welches sich als ungiftiger Stoff unter den Fäulnisprodukten von Leichenteilen findet, das Gerontin: $C^5H^{14}N^2$, welches in den Kernen der Leberzellen enthalten sein soll (Brieger), und das Spermin (s. S. 775).

Zu dem Neurin, dem Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Neuridin und Saprin stehen vielleicht noch andere Basen in Beziehung, welche bei der Fäulnis der Eiweißkörper, besonders in Leichen, gebildet und mit dem Namen Leichenalkaloide oder Ptomaïne (s. dort) bezeichnet werden, sowie Basen, welche in Kulturen pathogener Bakterien entstehen und als

solche vielleicht als die Ursache von gewissen Krankheiten anzusehen sind. Es gehören hierzu z. B. das Mydin: $C^8H^{11}NO$, und das stark toxische Mydatoxin: $C^6H^{13}NO^2$, des faulenden Fleisches, das Mytilotoxin: $C^6H^{15}NO^2$, der giftig wirkenden Miesmuscheln, das Typhotoxin: $C^7H^{17}NO^2$, auf Fleisch durch den Typhusbazillus erzeugt (Brieger), usw.

Die Triamine sind bis jetzt kaum bekannt.

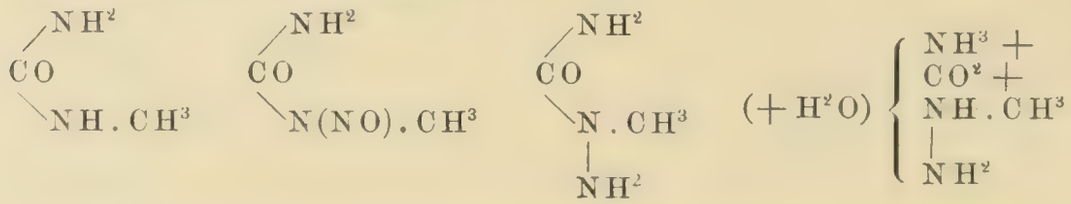
Über Amidine s. S. 632.

Hydrazine.

Als Hydrazine bezeichnet man Basen, welche sich von dem Diamid oder Hydrazin: $H^2N—NH^2$ (s. S. 451), durch Ersatz von ein oder zwei Atomen Wasserstoff durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) ableiten, z. B.:

$(CH^3)NH—NH^2$	$(CH^3)^2N—NH^2$
Methylhydrazin	Dimethylhydrazin.

Zur Darstellung der monoalkylierten Hydrazine führt man die Monoalkylharnstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoverbindungen über, reduziert diese mit Zinkstaub und Essigsäure zu Harnstoffhydrazinen und zersetzt letztere durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge in CO^2, NH^3 und Alkylhydrazin, z. B.:



Die zweifach alkylierten Hydrazine entstehen durch Reduktion der Nitrosamine (s. S. 765). Die Hydrazine sind starke Basen, die sich mit ein und zwei Molekülen einbasischer Säuren zu Salzen verbinden. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften haben die Hydrazine viel Ähnlichkeit mit den Aminbasen. Sie unterscheiden sich jedoch von letzteren durch die Fähigkeit, alkalische Kupferlösung zu reduzieren. Die monoalkylierten Hydrazine reduzieren schon in der Kälte, die dialkylierten Hydrazine erst in der Wärme.

Methylhydrazin: $(CH^3)HN—NH^2$ (Siedep. 87°), Äthylhydrazin: $(C^2H^5)HN—NH^2$ (Siedep. 100°), Dimethylhydrazin: $(CH^3)^2N—NH^2$ (Siedepunkt 62,5°), und Diäthylhydrazin: $(C^2H^5)^2N—NH^2$ (Siedep. 97°), sind farblose, ammoniakalisch riechende, spezifisch leichte (0,8 bis 0,9), in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten. Die zweifach alkylierten Hydrazine addieren Jodalkyl unter Bildung von Trialkylazoniumsalzen, welche den quaternären Ammoniumjodiden (s. S. 764) nahe stehen. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen die zweifach alkylierten Hydrazine in Tetrazone, lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeiten, über, z. B.:

$$\underset{\text{Diäthylhydrazin}}{2\,[(C^2H^5)^2N—NH^2]} + 4\,HgO = 2\,Hg^2O + 2\,H^2O + \underset{\text{Teträthyltetrazon.}}{(C^2H^5)^2N—N=N—N(C^2H^5)^2}$$

Über Phenylhydrazin: $C^6H^5.HN—NH^2$, s. Benzolderivate.

Hydrazide sind Verbindungen, die sich von dem Hydrazin: $H^2N—NH^2$, durch Ersatz von Wasserstoff durch Säureradikale ableiten. Dieselben entstehen, ähnlich wie die Säureamide (s. S. 632), durch Einwirkung von Hydrazin auf die Säurechloride. Formylhydrazin: $COH.HN—NH^2$, schmilzt bei 54°; Acetylhydrazin: $C^2H^3O.HN—NH^2$, bei 67°.

Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen werden Verbindungen bezeichnet, welche die Metalle mit einwertigen Alkoholradikalen, Alkylen, liefern. Dieselben stellen sich den Arsinen und Stibinen (s. S. 770) zur Seite. Die meisten metallorganischen Verbindungen werden durch direkte Einwirkung der Metalle selbst oder deren Natriumlegierungen auf die Jod- oder Bromalkyle gewonnen, z. B.:

$$2\,C^2H^5.J + 2\,Zn = Zn(C^2H^5)^2 + ZnJ^2.$$

Zinkmethyl: $Zn(CH^3)^2$, und Zinkäthyl: $Zn(C^2H^5)^2$, sind farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten, die bei 46° bzw. 118° sieden.

Quecksilbermethyl: $Hg(CH^3)^2$, und Quecksilberäthyl: $Hg(C^2H^5)^2$, sind schwere, farblose, äußerst giftige Flüssigkeiten, welche bei 95° bzw. 159° sieden.

Quecksilberäthylchlorid, Äthylsublimat, *Hydrargyrum aethylochloratum*: $HgCl.C^2H^5$, entsteht bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf alkoholische Quecksilberchloridlösung. Weiße, schuppenförmige, flüchtige Kristalle, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Alkylverbindungen des Kaliums und Natriums sind im isolierten Zustande nicht bekannt. Sie scheinen unter Abscheidung von Zink zu entstehen bei der Einwirkung von Kalium und Natrium auf die Zinkalkyle.

Über Magnesiumalkyljodid s. S. 202.

p) Cyanverbindungen.

Als Cyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl organischer Stoffe, welche das einwertige im freien Zustande nicht existierende Radikal $\overset{I}{C}N$: Cyan (von *κυανός*, blau), abgekürzt $\overset{I}{Cy}$, enthalten. Die Cyangruppe CN zeigt in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod, indem sie mit Wasserstoff eine den Halogenwasserstoffsäuren entsprechende einbasische Säure bildet und sich direkt mit Metallen zu Salzen verbindet, die den Haloidsalzen sehr ähnlich sind.

Die Gruppe CN kann in den Cyanverbindungen in zwei isomeren Formen auftreten, je nachdem die damit vereinigten Elemente oder Radikale mit dem Kohlenstoff- oder mit dem Stickstoffatom in Verbindung stehen (M = einwertiges Metall):

$$\begin{matrix} C{\equiv}N \\ | \\ M \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} N{\equiv}C \\ | \\ M \end{matrix}$$

Das Radikal $-C{\equiv}N$, welches in den Alkalicyaniden und in den Nitrilen enthalten ist, bezeichnet man als echtes oder eigentliches Cyan oder auch als Carbonitril, während das damit isomere Radikal $-N{\equiv}C$, welches sich in den Cyaniden der Schwermetalle und in den Isonitrilen findet, als Isocyan, Pseudocyan, oder auch als Carbylamin benannt wird (s. unter Nitrile und Isonitrile).

Cyangas oder Dicyan: C^2N^2 oder NC—CN (freies Cyan), von Gay-Lussac 1815 entdeckt, findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen.

Künstlich wird es dargestellt durch Glühen von Quecksilbercyanid (Gay-Lussac):

$$Hg(CN)^2 = Hg + C^2N^2.$$

Bei dieser Darstellung verbleibt in dem Entwickelungsgefäß ein polymeres Cyan als eine lockere, braunschwarze Substanz, das Paracyan: $(C^2N^2)^n$, welches erst bei starker Glühhitze in Dicyan übergeht. Leichter erfolgt die Zersetzung des $Hg(CN)^2$ bei Zusatz von $HgCl^2$:

$$Hg(CN)^2 + HgCl^2 = C^2N^2 + Hg^2Cl^2.$$

Auf nassem Wege wird Dicyan erhalten durch Erwärmen einer Lösung von $CuSO^4$ und KCN (Jacquemin):

$$2\,CuSO^4 + 4\,KCN = Cu^2(CN)^2 + C^2N^2 + 2\,K^2SO^4.$$

Das Dicyan ist ein farbloses, eigentümlich stechend riechendes, giftiges Gas vom spez. Gew. 1,806 (Luft = 1), welches sich bei -25^0 zu einer bei -21^0 siedenden und bei -34^0 kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,866 (Wasser = 1) verdichtet. Entzündet, verbrennt es mit pfirsichblütroter Flamme zu CO^2 und N. Wasser löst davon 4 bis 5, Alkohol 22 bis 23 Volume. Werden diese Lösungen des Dicyans längere Zeit aufbewahrt, so färben sie sich unter Abscheidung braunschwarzer Flocken von sogenannter Azulmsäure: $C^4H^5N^5O$ (?), während in der Lösung sich Ammoniumcarbonat, Ammoniumformiat, Harnstoff und besonders Ammoniumoxalat befinden. Da auch umgekehrt das Ammoniumoxalat durch Erhitzen mit P^2O^5 oder durch Glühen in Dicyan verwandelt werden kann:

$$\begin{matrix} CO.ONH^4 \\ | \\ CO.ONH^4 \end{matrix} = 4\,H^2O + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix},$$

so betrachtet man das Dicyan als das Nitril der Oxalsäure (s. Nitrile). Kaliummetall verbrennt im Dicyangas direkt zu Cyankalium. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das Dicyan direkt zu gelben bzw. roten Kristallen von Flaveanwasserstoff: $C^2N^2.H^2S$ oder $CN—CS—NH^2$, und Rubeanwasserstoff: $C^2N^2(H^2S)^2$ oder $NH^2—CS—CS—NH^2$. Beim Einleiten des Dicyans in konzentrierte Salzsäure entsteht Oxamid, beim Einleiten in erwärmte Jodwasserstoffsäure Glycocoll. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht das Dicyan in Äthylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$, über. Auf angesäuerte Silbernitratlösung wirkt Dicyan nicht ein.

Cyanwasserstoff: HCN oder H—C≡N.

Molekulargewicht: 27 (*27,02 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 44,42; N: 51,85; H: 3,73.)

Syn.: Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

Geschichtliches. Der Cyanwasserstoff ist i. J. 1782 von Scheele entdeckt, jedoch erst durch Gay-Lussac i. J. 1811 im wasserfreien Zustande dargestellt. Die Giftigkeit des Cyanwasserstoffs konstatierte Gmelin i. J. 1803.

Der Cyanwasserstoff findet sich nach M. Greshoff frei im Fruchtkolben einiger javanischer Aroideen, in allen Teilen, besonders im Fruchtkern von *Pangium edule*, sowie in *Hydnocarpus imbrianus* und *alpinus*[1]).

[1]) Nach Guldensteden-Egeling soll Cyanwasserstoff von den Hautdrüsen gewisser Tausendfüßler (*Fontaria gracilis*), wenn dieselben gereizt werden, zur Ausscheidung gelangen.

Auch im Tabaksrauch sind nach Vogel, Reischauer, Habermann u. a. kleine Mengen von Cyanwasserstoff enthalten. Derselbe entsteht als Spaltungsprodukt aus Amygdalin enthaltenden Pflanzenstoffen, besonders der Samen, Blätter und Rinden vieler Sträucher und Bäume der Familien der Pomaceen und Prunaceen (wie bittere Mandeln, Kirschlorbeerblätter, Steinobstkerne usw.), wenn dieselben im zerkleinerten Zustande mit Wasser und einem Ferment (Emulsin) in Berührung kommen (siehe Bittermandelwasser). Auch zahlreiche Angehörige anderer Pflanzenfamilien liefern bei der Destillation mit Wasser, vermutlich durch Spaltung von Amygdalin oder verwandten Glycosiden, cyanwasserstoffhaltige Destillate, z. B. die Samen von *Chardinia xeranthemoides* (einer Komposite), die Samen von *Schleichera trijuga*, der Leinsamen, die Wickensamen, die Samen von *Phaseolus lunatus*, die Blätter von *Sambucus nigra*, von *Arum maculatum*, von *Ribes aureum* und *rubrum*, von *Aquilegia vulgaris*, von *Ipomoea dissecta* (einer Convolvulacee), der Herbstmusseron (*Marasmus oreades*) usw. Ob in der Wurzel von *Jatropha Manihot* (einer Euphorbiacee), welche beim Zerreiben mit Wasser viel Blausäure entwickelt, ebenfalls Amygdalin oder ein verwandtes Glycosid enthalten ist, ist nicht bekannt. Cyanwasserstoff wird ferner gebildet aus Dicyan und Wasserstoff, unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung (Boillot), sowie bei der Einwirkung von SO^2 in wässeriger Lösung, beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (Berthelot), von Acetylen und Stickoxyd (Hutington) oder von Stickstoff und Wasserstoff (Wallis), beim Leiten von Stickoxyd und Acetylen über erhitzten Platinschwamm (Angelucci), bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, wie z. B. auf Äthylalkohol, s. S. 644, bei der Zersetzung des Chloroforms durch Ammoniak, siehe S. 169, usw. (s. auch Cyankalium).

Darstellung. Um die Cyanwasserstoffsäure darzustellen, destilliert man Cyankalium mit einer verdünnten Mineralsäure, z. B.:

$$KCN + HCl = HCN + KCl,$$

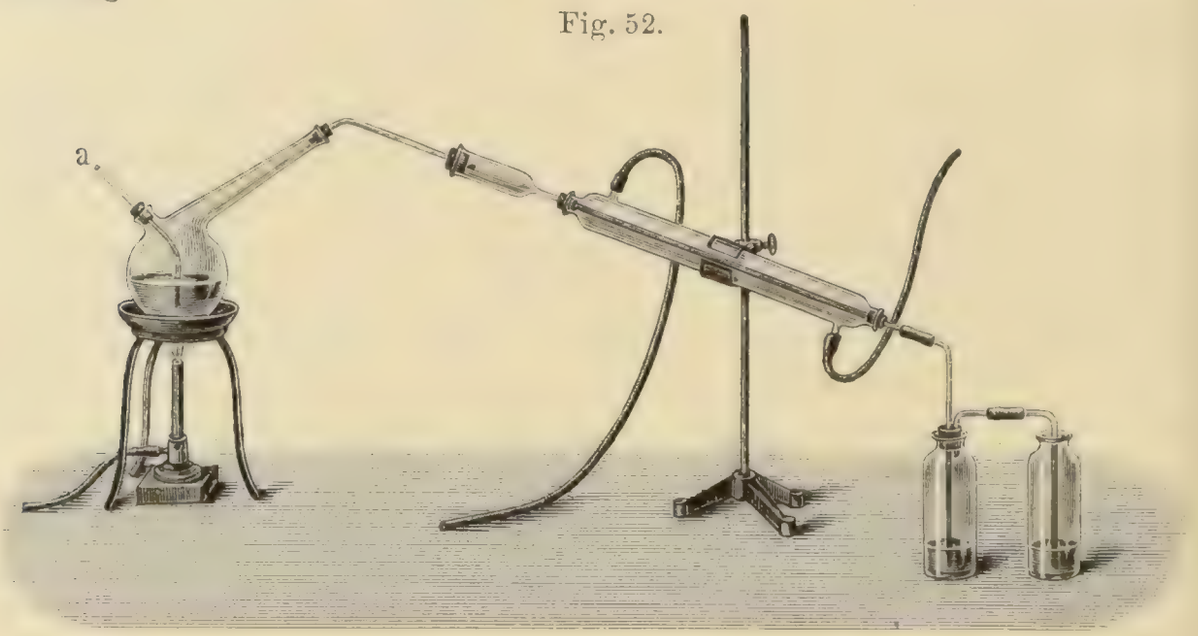
oder man geht zweckmäßiger von Ferrocyankalium aus, indem man dieses mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Zu diesem Behufe übergießt man in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben 10 Tle. grob gepulverten Ferrocyankaliums mit einem erkalteten Gemisch aus 7 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 20 bis 30 Tln. Wasser und destilliert vorsichtig bei mäßigem Feuer im Sandbade. Zur vollständigen Verdichtung der entweichenden Blausäuredämpfe bringe man in die Vorlage etwas Wasser und lasse in letzteres die Mündung der Kühlröhre eintauchen. Bei der Darstellung größerer Mengen von Cyanwasserstoffsäure wendet man zweckmäßig eine Retorte an, deren Hals in einem Winkel von 45° in die Höhe gerichtet und mit welchem dann absteigend ein Kühler, dessen Rohr in wenig Wasser eintaucht (s. Fig. 52), verbunden ist. Um das lästige Stoßen der siedenden Mischung zu vermeiden, leite man in dieselbe durch ein in den Tubus der Retorte eingesetztes, bis auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr (*a*) einen langsamen Kohlensäurestrom oder Luftstrom. Je nach der Menge des vorgelegten, in zwei Flaschen verteilten Wassers, in welches das Kühl-

rohr stets nur ganz wenig eintaucht, resultiert auf diese Weise eine mehr oder minder konzentrierte wässerige Lösung von Cyanwasserstoff. Über den Vorgang s. S. 788.

Zur Darstellung des reinen, wasserfreien Cyanwasserstoffs verdünne man die zur Destillation erforderliche Schwefelsäure nur mit der doppelten Menge Wassers, leite die entweichenden Dämpfe durch ein U-förmiges, mit Chlorcalcium gefülltes, in Wasser von 30° eintauchendes Rohr und lasse sie von da aus in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage gelangen.

In Anbetracht der starken Giftigkeit des Cyanwasserstoffdampfes gelange die Darstellung konzentrierter oder wasserfreier Blausäure nur in gut ventilierten Räumen und unter Anwendung großer Vorsicht zur Ausführung.

Fig. 52.



Eigenschaften. Der reine Cyanwasserstoff ist eine farblose, bewegliche, außerordentlich giftige, bei 26,5° siedende, bei — 15° zu einer faserigen Kristallmasse erstarrende Flüssigkeit von 0,6969 spez. Gew. bei + 18°. Er besitzt einen bittermandelartigen, betäubenden Geruch und brennt mit schwach violett gefärbter Flamme. In Wasser und in Alkohol ist der Cyanwasserstoff in jedem Mengenverhältnis löslich. Diese Lösungen, welche gewöhnlich als Cyanwasserstoffsäure oder als Blausäure bezeichnet werden, besitzen ebenfalls stark giftige Wirkung; sie zeigen, ebenso wie der Cyanwasserstoff selbst, nur schwach saure Reaktion. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Cyanwasserstofflösung unter Abscheidung brauner Flocken und unter Bildung von Ammoniumformiat eine Zersetzung. Ein geringer Zusatz einer Mineralsäure erhöht die Haltbarkeit der Blausäurelösung, wogegen durch Kochen mit ätzenden Alkalien oder durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren die Umwandlung in Ammoniumformiat sehr beschleunigt wird. Da umgekehrt das Ammoniumformiat durch Erhitzen wieder in Cyanwasserstoff und Wasser gespalten wird:

$$H—CO.ONH^4 = 2\,H^2O + HCN,$$

so bezeichnet man den Cyanwasserstoff als das Nitril der Ameisensäure (s. Nitrile). Naszierender Wasserstoff führt den Cyanwasserstoff in

Methylamin über. Mit trockenem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff vereinigt sich der gasförmige Cyanwasserstoff direkt zu weißen, kristallinischen, sehr unbeständigen Verbindungen: HCN + HCl, HCN + HBr, HCN + HJ. Blaue Jodstärkelösung wird durch Cyanwasserstoff entfärbt.

Bei längerem Stehen von Blausäure bei Gegenwart von etwas Cyankalium oder Kaliumcarbonat bildet sich neben Azulmsäure (s. S. 780) und anderen Produkten eine dem Cyanwasserstoff polymere Verbindung: $C^3N^3H^3$, welche sich durch Äther ausschütteln läßt. Dieses Produkt ist als Amidomalonsäurenitril: $CN—CH(NH^2)—CN$, zu betrachten. Farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle, die sich bei 180° explosionsartig zersetzen (Wippermann).

Trotzdem der Cyanwasserstoff den Charakter einer nur schwachen, uud zwar einbasischen Säure besitzt, wirkt er doch auf Metalloxyde, unter Bildung von Cyaniden, ähnlich ein wie die Halogenwasserstoffsäuren. Mit den Oxyden des Eisens setzt sich der Cyanwasserstoff leicht zu Berlinerblau um — daher der Name „Blausäure“ —.

Erkennung. Zur Erkennung des Cyanwasserstoffs und der davon sich ableitenden Cyanide dienen folgende Reaktionen:

1. Die Blausäurelösung oder die Lösung des zu prüfenden Cyanids werde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, hierauf mit etwas Eisenvitriollösung versetzt und damit kurze Zeit erwärmt. Wird alsdann die Flüssigkeit mit etwas Eisenchloridlösung vermischt und hierauf mit Salzsäure stark angesäuert, so scheidet sich Berlinerblau als ein tiefblauer Niederschlag ab. Sind nur Spuren von Blausäure oder eines Cyanids vorhanden, so tritt bei obiger Prüfung zunächst nur eine grünliche Färbung auf; in letzterem Falle findet erst nach längerer Zeit eine Abscheidung blauer Flocken von Berlinerblau statt (Empfindlichkeitsgrenze nach Link und Möckel 1 : 50 000):

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + KOH = \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + H^2O$$

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} + FeSO^4 = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + K^2SO^4$$

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3\,K^4Fe(CN)^6} + 4\,FeCl^3 = \underset{\text{Berlinerblau.}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + 12\,KCl$$

2. Die mit Natronlauge neutralisierte Blausäurelösung oder die des zu prüfenden Cyanids werde mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums im Wasserbade zur Trockne oder besser nur bis zum Farbloswerden verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und alsdann mit Eisenchlorid versetzt. Eine hierbei eintretende blutrote Färbung (Eisenrhodanid) zeigt die Anwesenheit der Blausäure bzw. eines Cyanids (nach Link und Möckel noch in einer Verdünnung von 1 : 4 000 000) an:

$$\underset{\text{Cyannatrium}}{NaCN} + (NH^4)^2S^2 = \underset{\text{Rhodannatrium}}{NaCNS} + (NH^4)^2S$$

$$\underset{\text{Rhodannatrium}}{3\,NaCNS} + FeCl^3 = \underset{\text{Eisenrhodanid.}}{Fe(CNS)^3} + 3\,NaCl$$

3. Wird die mit Kalilauge alkalisch gemachte Blausäurelösung mit einigen Tropfen wässeriger Pikrinsäurelösung auf 50 bis 60° erwärmt, so tritt

eine intensive Rotfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium: $C^8H^4KN^5O^6$, auf (nach Carey Lea ist die Empfindlichkeitsgrenze 1 : 3000).

4. Versetzt man eine verdünnte Blausäurelösung mit Kupferacetatlösung (1 : 10) und hierauf mit einem gleichen Volum wässeriger schwefliger Säure, so tritt, nachdem die Mischung annähernd mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert ist, noch bei einer Verdünnung von 1 : 20 000 eine Abscheidung von weißem Kupfercyanür: $Cu^2(CN)^2$, ein (Lassaigne):

$$\underset{\text{Kupferacetat}}{2\,(C^2H^3O^2)^2Cu} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{2\,HCN} + H^2SO^3 + H^2O$$
$$= \underset{\text{Kupfercyanür}}{Cu^2(CN)^2} + H^2SO^4 + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C^2H^4O^2}.$$

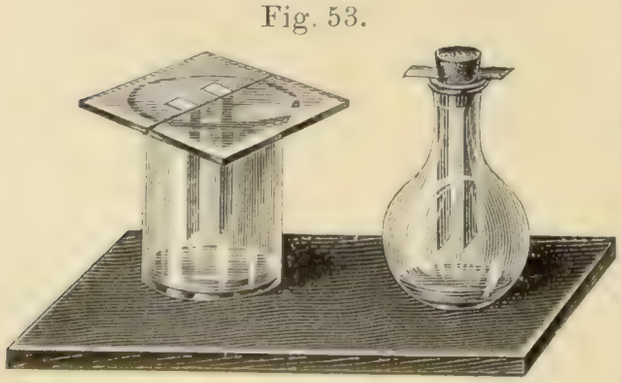
5. Wird wässerige, verdünnte Blausäure mit einem Gemisch gleicher Teile frisch bereiteter, alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) und Kupfersulfatlösung (1 : 10 000) überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein blauer Ring (s. unten).

6. Versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, zwei bis vier Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Kochen und fällt nun das überschüssige Eisen aus der abgekühlten Mischung mit einigen Tropfen Ammoniak, so enthält das Filtrat bei Gegenwart von Blausäure alsdann Nitroprussidkalium. Fügt man daher zu dem Filtrat ein bis zwei Tropfen verdünnten, farblosen Schwefelammoniums, so tritt noch in einer Verdünnung von 1 : 300 000 eine schön violette Färbung ein (G. Vortmann).

Nachweis der Blausäure in toxikologischen Fällen.

Eine Vergiftung mit Blausäure oder mit Cyaniden macht sich bei letalem Ausgange schon durch die eigentümlich hellrote, durch die Bildung von Cyanmethämoglobin (s. dort) bedingte Färbung des Blutes bemerkbar.

Fig. 53.



Bei der Untersuchung auf Blausäure und giftige Cyanide sind besonders der Magen und sein Inhalt, das Blut und blutreiche Organe als Untersuchungsobjekte zu verwenden.

Behufs weiteren Nachweises von Blausäure oder von Cyaniden in toxikologischen Fällen säuere man eine kleine Probe des zerkleinerten Untersuchungsobjektes[1]) in einem verschließbaren Gefäße mit Weinsäure an, verschließe letzteres, nachdem an dem Stopfen ein je mit Kupfersulfatlösung (1 : 10 000) bestrichenes Jodkaliumstärkepapier und Guajakharzpapier befestigt ist (Fig. 53), und stelle es alsdann einige Zeit an einem mäßig warmen Orte beiseite. Macht sich auch nach mehrstündigem Stehen keine Blau- bzw. Violettfärbung obiger Reagenzpapiere bemerkbar, so ist die Ab-

[1]) Um Cyanwasserstoff oder Alkalicyanide mit Erfolg in forensischen Fällen chemisch zum Nachweis zu bringen, ist es erforderlich, daß das betreffende Untersuchungsmaterial möglichst frisch ist, da diese Verbindungen bei Gegenwart von organischen, besonders zuckerhaltigen Substanzen häufig schon nach Verlauf von wenigen Tagen teilweise oder vollständig als solche verschwinden.

wesenheit von Blausäure oder die eines Cyanids (mit Ausnahme von Quecksilbercyanid) dargetan (Schönbein). Treten dagegen jene Färbungen obiger Papiere auf, so können dieselben durch Blausäuredämpfe verursacht sein. Es wird jedoch hierdurch keineswegs schon der Beweis der Anwesenheit der Blausäure geliefert, da jene Färbungen auch durch Ozon, Chlor, Brom, salpetrige Säure usw. hervorgerufen werden.

Die Blau- bzw. Violettfärbung obiger Reagenzpapiere beruht auf der ozonisierenden Wirkung der Blausäure:

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{12\,HCN} + \underset{\text{Kupfersulfat}}{9\,CuSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

$$= \underset{\text{Kupfercyanürcyanid}}{3\,Cu^3(CN)^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9\,H^2SO^4} + \underset{\text{Ozon.}}{O^3}$$

Die mit Jodkaliumstärkekleister bzw. mit frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) imprägnierten Papiere sind zunächst, vor Licht geschützt, zu trocknen und alsdann unmittelbar vor dem Gebrauche mit Kupfersulfatlösung (1 : 10000) zu befeuchten.

Zum weiteren Nachweise der Blausäure säuere man einen größeren Teil des zerkleinerten und mit Wasser verdünnten Untersuchungsobjektes mit Weinsäure an und unterwerfe ihn in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben oder einer Retorte auf dem Sandbade der Destillation. Das Ende des Kühlrohres tauche in wenig Wasser ein. Da die Hauptmenge der hierbei übergehenden Blausäure sich in dem ersten Anteile des Destillats befindet, so ist letzteres fraktioniert, und zwar cubikcentimeterweise aufzufangen und alsdann zur weiteren Prüfung zu verwenden.

Ist die Menge der Blausäure in dem Destillate keine allzu geringe, so wird sich dieselbe schon durch den eigentümlichen, bittermandelölartigen Geruch bemerkbar machen. Zum weiteren Nachweise dienen alsdann die im vorstehenden beschriebenen Reaktionen, insbesondere die Berlinerblaureaktion, die Rhodanreaktion, sowie die kupferhaltigen Jodkaliumstärke- und Guajakharzpapiere. Liefert hierbei nur die Rhodanreaktion ein positives Resultat, so ist hierdurch allein der Nachweis der Blausäure nicht erbracht, da Spuren von Rhodanverbindungen zu den normalen Bestandteilen des menschlichen Organismus gehören.

Als Corpus delicti kann etwas von dem blausäurehaltigen Destillat oder besser noch etwas daraus dargestelltes Berlinerblau oder Cyansilber dienen.

Soll bei Gegenwart von Ferro- oder Ferricyankalium[1]) der Nachweis von freier Blausäure oder von einem Cyanide geführt werden, so scheide man erstere Verbindungen aus dem wässerigen, schwach angesäuerten Auszuge des Untersuchungsobjektes zunächst mittels Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulsalzlösung ab, filtriere darauf die geklärte Flüssigkeit und unterwerfe schließlich das Filtrat der Destillation.

---

[1]) Die Gegenwart dieser Verbindungen würde sich meist schon durch eine Blaufärbung des Untersuchungsobjektes selbst bzw. durch die auf Zusatz von Ferri- oder Ferrosalz zu einem schwach salzsauren Auszuge einer Probe desselben eintretende Blaufärbung zu erkennen geben. Eine geringe Menge von Ferrocyankalium kann sich unter Umständen auch in alkalisch reagierenden, Cyankalium oder Blausäure enthaltenden Objekten erst gebildet haben. Umgekehrt kann Ferrocyankalium zur Bildung von Blausäure und infolgedessen indirekt zu Intoxikationen Veranlassung geben, wenn es mit Säuren in Berührung kommt. C. Finckh berichtet über eine tödliche Vergiftung durch Ferrocyankalium, welche nach darauffolgendem Genuß von Essig eintrat.

Der Nachweis der Blausäure bei Gegenwart von Ferrocyankalium und Ferricyankalium kann nach Jacquemin auch in der Weise ausgeführt werden, daß man der zu destillierenden Masse eine konzentrierte Lösung von Natriumbicarbonat in reichlicher Menge zusetzt. Die aus letzterem bei der Destillation frei gemachte Kohlensäure scheidet aus Cyankalium schon bei mäßiger Wärme Cyanwasserstoff ab, dieselbe ist dagegen auf Ferrocyankalium, selbst bei Siedehitze, unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung.

Vermutet man in dem Untersuchungsobjekt Cyanquecksilber, welches durch verdünnte Säuren nicht unter Entwickelung von Blausäure zerlegt wird, so extrahiere man das Untersuchungsmaterial mit heißem Wasser, verdampfe den geklärten Auszug und destilliere den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Aus Cyanquecksilber läßt sich HCN auch nach dem Verfahren von Jacquemin (s. oben) isolieren, wenn man dem zu destillierenden, mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzten Gemisch einige Cubikcentimeter gesättigten Schwefelwasserstoffwassers zusetzt. Dagegen kann das Cyanquecksilber durch Ausschütteln mit Äther nur unvollständig den Untersuchungsobjekten entzogen werden.

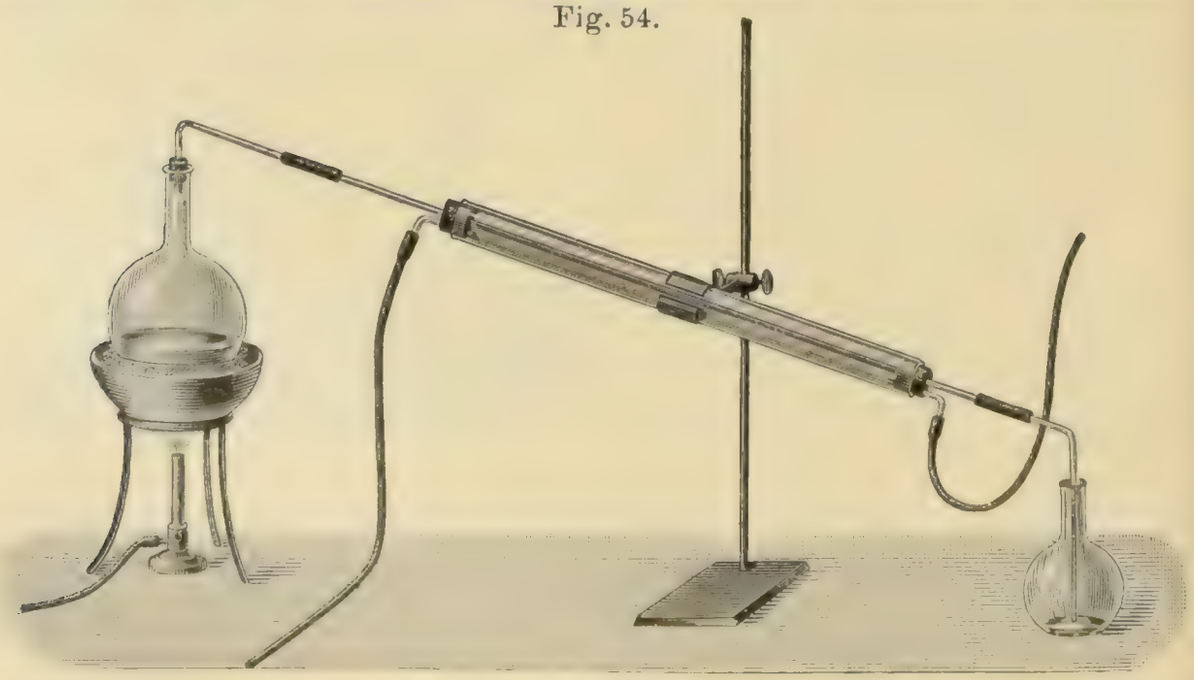
Soll der Blausäuregehalt des Untersuchungsobjektes quantitativ bestimmt werden, so unterwerfe man einen gewogenen Teil desselben, wie oben erörtert, der Destillation und ermittele dann in dem Destillate den Blausäuregehalt auf maß- oder gewichtsanalytischem Wege (s. unten). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist das Destillat zur Entfernung von Salzsäurespuren zuvor über etwas gepulverten Borax zu rektifizieren.

Medizinische Blausäure.

Acidum hydrocyanicum officinale, Acidum borussicum, Acidum zooticum, offizinelle Cyanwasserstoffsäure.

Unter obigen Namen wurde früher und wird gelegentlich wohl auch noch jetzt eine alkoholische, 2proz. Blausäurelösung arzneilich angewendet.

Fig. 54.



Darstellung. 2 Tle. zerriebenen gelben Blutlaugensalzes werden in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben oder Retorte (Fig. 54) mit einem erkalteten Gemische aus 6 Tln. Wasser, 12 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure übergossen und alsdann im

Wasserbade hiervon 11 bis 12 Tle. abdestilliert. In die Vorlage bringe man 1 Tl. Alkohol und lasse in denselben das Kühlrohr eintauchen.

Wird das gelbe Blutlaugensalz in der Kälte mit obigem Säuregemisch übergossen, so verwandelt sich ersteres ohne Entwickelung von Blausäure in eine weiße, kristallinische Masse von Ferrocyanwasserstoff (A.), die erst beim Erwärmen unter Bildung von Blausäure eine Zersetzung erleidet (B.). Da die Menge der hierbei gewonnenen Cyanwasserstoffsäure nur die Hälfte der theoretischen Ausbeute beträgt, so dürfte der Zersetzungsprozeß des gelben Blutlaugensalzes wohl im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:

A. $4\,[K^4Fe(CN)^6] + 16\,H^2SO^4 = 4\,[H^4Fe(CN)^6] + 16\,KHSO^4$
Ferrocyankalium — Ferrocyanwasserstoff

B. $4\,[H^4Fe(CN)^6] + 4\,KHSO^4 = 12\,HCN + 4\,H^2SO^4 + 2\,K^2Fe[Fe(CN)^6]$
Ferrocyanwasserstoff — Cyanwasserstoff — Kaliumferroeisencyanür.

Die als Destillationsrückstand verbleibende weiße, kristallinische Verbindung $K^2Fe[Fe(CN)^6]$ geht bei der Berührung mit der Luft in einen blauen, vielleicht dem Berlinerblau nahestehenden Stoff über. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie weitere Mengen von HCN, neben $FeSO^4$ und K^2SO^4.

Die auf diese Weise gewonnene Blausäure werde mit Alkohol bis zu einem Gehalte von 2 Proz. HCN verdünnt und alsdann in kleinen, vollständig angefüllten, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Die Haltbarkeit der Blausäure wird noch erhöht, wenn sie vor der Aufbewahrung mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt wird.

Um eine 2proz. Blausäure ex tempore zu bereiten, übergieße man in einer Flasche 5 g fein gepulverten reinen Cyankaliums mit 98 g Alkohol von etwa 70 Vol.-Proz., füge 11,5 g zerriebener Weinsäure zu, schüttele tüchtig um, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln, gut verschlossen, eine Stunde stehen und filtriere alsdann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab.

Eigenschaften. Die medizinische Blausäure bildet eine farblose, sehr schwach sauer reagierende, stechend bittermandelölartig riechende Flüssigkeit. Sie enthalte 2 Proz. HCN.

Die quantitative Bestimmung des Blausäuregehaltes kann gewichtsanalytisch durch direkte Fällung von 1 bis 2 g, die in einem Wägegläschen genau abgewogen sind, mit Silbernitrat, oder maßanalytisch nach vorhergegangener Sättigung mit Kalilauge und Verdünnung zu 100 ccm nach dem Verfahren von Liebig (unter Anwendung von 25 ccm jener verdünnten Lösung) zur Ausführung gelangen; siehe unter Bittermandelwasser.

Bittermandelwasser.

Aqua amygdalarum amararum.

Geschichtliches. Die schädliche Wirkung der bitteren Mandeln war schon im Altertum bekannt; die ägyptischen Priester bereiteten sogar aus den amygdalinhaltigen Blättern, Blüten und Fruchtkernen der Pfirsiche ein stark wirkendes Gift.

Der Gehalt an Cyanwasserstoff im Bittermandelwasser wurde i. J. 1802 von Bohn festgestellt. Die Spaltung des Amygdalins in Traubenzucker und Benzaldehydcyanwasserstoff gelangte jedoch erst i. J. 1837 durch Liebig und Wöhler zum Nachweis.

Die unter dem Namen „Bittermandelwasser“ arzneilich angewendete Flüssigkeit verdankt ihre Wirksamkeit einem Gehalte an Cyan-

wasserstoff in Verbindung mit Benzaldehyd, dem Benzaldehydcyanwasserstoff: $[C^6H^5—CH:O + HCN]$ oder $C^6H^5—CH<^{OH}_{CN}$.

Darstellung. 12 Tle. gepulverter bitterer Mandeln werden durch starkes Auspressen in der Kälte möglichst von fettem Öl befreit, hierauf abermals gepulvert und alsdann in einer geräumigen Destillierblase mit 80 Tln. Wasser, 1 Tl. Alkohol und 0,5 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu einer gleichmäßigen Masse angerührt. Nach 12stündigem Stehen ist sodann das Gemisch auf freiem Feuer oder besser mittels gespannter Wasserdämpfe (in letzterem Falle rühre man das Mandelpulver nur mit 20 Tln. Wasser an) langsam zu destillieren, und zwar sind von dem Destillate zunächst 9, dann 4 und schließlich noch 2 Tle. zu sammeln. Das erste Destillat werde in 2 Tln. Alkohol aufgefangen (eingeleitet). Die zunächst übergegangenen, in 2 Tln. Alkohol aufgefangenen 9 Tle. sind endlich mit den letzten Anteilen des Destillates, nachdem denselben auf je 3 Tle. 1 Tl. Alkohol zugesetzt ist, so weit zu verdünnen, daß der Blausäuregehalt des Hauptdestillats 0,1 Proz. beträgt.

Der Cyanwasserstoff und der Benzaldehyd, deren Verbindung, das Benzaldehydcyanhydrin, den wirksamen Bestandteil des Bittermandelwassers ausmacht, sind als solche in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern entstehen erst infolge einer Zersetzung, welche das in einer Menge von 2,5 bis 3,5 Proz. in den bitteren Mandeln vorkommende Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11}$, unter dem Einflusse des in dem Mandeleiweiß enthaltenen, fermentartig wirkenden Emulsins bei Gegenwart von Wasser erleidet:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(C^6H^5—CH:O + HCN)}$$

Damit das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin durch das Emulsin im Sinne obiger Gleichung möglichst vollständig zersetzt werde[1]), ist es erforderlich, daß die Mandeln zunächst möglichst vom fetten Öle befreit werden, um ein gleichmäßiges Eindringen des Wassers in die Zellsubstanz zu ermöglichen. Ferner ist es nötig, daß dieselben im fein gepulverten Zustande zur Anwendung gelangen. Obschon die Spaltung des Amygdalins unter diesen Bedingungen fast momentan eintritt, ist es doch für die Praxis empfehlenswert, die mit Wasser angerührten Mandeln erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Wärme stehen zu lassen, ehe das Gemisch der Destillation unterworfen wird. Durch eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Spaltung des Amygdalins noch erleichtert.

---

[1]) Obschon bei der Darstellung des Bittermandelwassers nach obigen Angaben der größte Teil des vorhandenen Amygdalins im Sinne der vorstehenden Gleichung gespalten wird, so findet sich doch in dem Destillationsrückstande stets noch etwas unverändert gebliebenes Amygdalin vor. Nach Rosenthaler läßt sich daher durch Zusatz von Emulsin in Gestalt von etwas zuvor durch Auspressen entfetteten Mandelpulvers zu dem erkalteten Destillationsrückstande und abermaliges Destillieren nach 12stündigem Stehen noch etwas Bittermandelwasser (etwa 5 Proz. von dem ersten Hauptdestillat) gewinnen.

Da der große Eiweißgehalt der Mandeln ein starkes Schäumen der zu destillierenden Masse verursacht, so muß die Darstellung des Bittermandelwassers in einer geräumigen, etwa nur zur Hälfte angefüllten Blase geschehen und das Erhitzen der Masse vorsichtig bewirkt werden. Das Schäumen läßt sich vermeiden, wenn man nach M. Pettenkofer in folgender Weise verfährt.

12 Tle. entölter, fein gepulverter Mandeln werden unter Umrühren allmählich in 120 Tle. kochenden Wassers eingetragen und hiermit einige Zeit lang in Berührung gelassen, um auf diese Weise einesteils das Amygdalin in Lösung zu bringen, anderenteils die in den Mandeln enthaltenen Eiweißstoffe zu koagulieren. Der wieder erkalteten Masse füge man alsdann eine Emulsion aus 1 Tl. entölten Mandelpulvers und 10 Tln. Wasser zu, lasse das Gemisch hierauf 12 bis 24 Stunden stehen und destilliere schließlich, wie oben erörtert, 21 Tle. ab. Dieselben sind in 7 Tln. Alkohol aufzufangen. Hierauf sammele man noch 8 Tle. Destillat und benutze letzteres, wie oben angegeben, nötigenfalls zur Verdünnung des Hauptdestillats. Das in 1 Tl. entölten Mandelpulvers enthaltene Emulsin ist ausreichend, um die Gesamtmenge von Amygdalin, welche in 12 Tln. entölter bitterer Mandeln vorkommt, im Sinne obiger Gleichung zu spalten.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser bildet eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe, neutral oder doch nur schwach sauer reagierende, in größerer Menge giftig wirkende Flüssigkeit von angenehmem, an Blausäure und Bittermandelöl erinnerndem Geruch und Geschmack. Im frisch dargestellten Zustande zeigt das Bittermandelwasser mit Silbernitrat eine stärkere Trübung oder Fällung als nach einiger Zeit der Aufbewahrung. Es scheint somit hierbei eine Rückbildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff aus den beiden unmittelbar nach der Destillation (und anscheinend infolge derselben) zum Teil als solche vorhandenen Komponenten stattzufinden. Bei vorsichtiger Bereitung enthält das Bittermandelwasser den Benzaldehyd und den Cyanwasserstoff nach einigen Tagen fast nur in Gestalt von Benzaldehydcyanhydrin: $C^6H^5—CH<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, oder Benzaldehydcyanwasserstoff: $[C^6H^5—CH:O + HCN]$; dasselbe erleidet daher auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine geringe Trübung von ausgeschiedenem Cyansilber. Letztere tritt erst in reicherem Maße ein, nachdem jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak oder von Kali- oder Natronlauge zerlegt worden ist. Fügt man daher zu dem Bittermandelwasser zunächst chlorfreien Salmiakgeist, dann Silbernitratlösung und schließlich Salpetersäure bis zur sauren Reaktion, so erfolgt eine reichliche, und zwar vollständige Abscheidung von Cyansilber.

Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte und in nur teilweise gefüllten Flaschen, sowie bei sehr rascher Destillation erleidet der in dem Bittermandelwasser enthaltene Benzaldehydcyanwasserstoff in größerem Umfange eine Zerlegung in seine beiden Komponenten. Die hierdurch frei gewordene Blausäure geht alsdann allmählich in Ammoniumformiat (s. S. 782) über, während der Benzaldehyd mit der

Zeit zum Teil in Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, zum Teil in Benzoin: $(C^6H^5—COH)^2$, eine in glänzenden, in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslichen, bei 133 bis 136° schmelzenden, blaßgelben Prismen kristallisierende Verbindung, übergeht. Infolge dieser Zersetzungen erleidet das Bittermandelwasser bei sehr langer Aufbewahrung allmählich eine Verminderung seines Gehaltes an Cyanwasserstoff und an Benzaldehyd. Immerhin läßt sich jedoch das Präparat einige Jahre lang unverändert erhalten, wenn es in vollständig angefüllten, gut verpichten Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Durch Zusatz einer Spur freier Schwefelsäure — auf 100 g Bittermandelwasser etwa ein Tropfen einer 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure — wird die Haltbarkeit des Bittermandelwassers noch erhöht.

Prüfung. Das Bittermandelwasser bilde eine farblose, wasserhelle oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit von angenehm blausäure-bittermandelölartigem, durchaus nicht brenzlichem Geruch. Auf Zusatz von Silbernitratlösung werde das Bittermandelwasser nur wenig getrübt. Zersetztes und sogenanntes künstliches, durch Mischen von Wasser, Blausäure und Bittermandelöl oder Nitrobenzol bereitetes, ebenso salzsäurehaltiges Bittermandelwasser erleidet hierbei eine mehr oder minder starke Trübung.

In guten Bittermandelwässern sind wenigstens vier Fünftel des gesamten Blausäuregehaltes als Benzaldehydcyanwasserstoff vorhanden. Versetzt man daher 10 ccm Bittermandelwasser mit einigen Tropfen Salpetersäure und mit 0,7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (*Pharm. germ. Ed. IV.*: 0,8 ccm), so darf die filtrierte Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden. 10 ccm = 9,75 g Bittermandelwasser würden bei einem Gesamtgehalt von 0,1 Proz. HCN 0,00975 g HCN enthalten; 0,7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entsprechen $0{,}7 \times 0{,}0027 = 0{,}00189$ g HCN (s. S. 792), mithin würden 0,0189 Proz. freier Cyanwasserstoff und mindestens $0{,}0975 - 0{,}0189 = 0{,}0786$ Proz. als Benzaldehydcyanwasserstoff gebundener Cyanwasserstoff vorhanden sein.

Genau läßt sich die Menge der in freiem Zustande im Bittermandelwasser enthaltenen Blausäure, wie unten erörtert ist, ermitteln. Das spez. Gew. desselben betrage 0,97 bis 0,98.

Der in dem Bittermandelwasser direkt durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag löse sich, nach dem Absetzen und Abgießen der darüber stehenden Flüssigkeit, in einem Gemische gleicher Volume konzentrierter Schwefelsäure und Wasser beim Erhitzen vollständig auf; Chlorsilber würde ungelöst bleiben.

Ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser läßt sich leicht in folgender Weise erkennen: 20 bis 30 g des zu prüfenden Bittermandelwassers säuere man mit verdünnter Schwefelsäure stark an, füge etwas geraspeltes Zink zu und lasse einige Zeit bei mäßiger Wärme stehen. Hat die Wasserstoffentwickelung aufgehört, so filtriere man, teile das Filtrat in zwei Teile und weise das aus dem Nitrobenzol durch die reduzierende Einwirkung des Wasserstoffs gebildete Anilin in folgender Weise nach: Die eine Hälfte des Filtrats verdampfe man nach Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, die andere Hälfte desselben versetze man mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumdichromat (1 : 20) und unterschichte das Gemisch mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Anilin resultiert im ersteren Falle ein mehr oder minder gefärbter Rückstand, im letzteren bildet sich allmählich eine blaue Zone.

Werden 5 ccm Bittermandelwasser auf einem Uhrglase im Wasserbade verdampft, so verbleibe kein wägbarer Rückstand.

Der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers betrage 0,1 Proz. Die Ermittelung desselben kann auf gewichtsanalytischem oder zweckmäßiger auf maßanalytischem Wege (nach Liebig) zur Ausführung gelangen:

a) Gewichtsanalytisch. 50 g des zu prüfenden Bittermandelwassers werden zunächst mit der Lösung von etwa 0,6 g Silbernitrat, hierauf mit 1 bis 2 g chlorfreier Ammoniakflüssigkeit und nach dem Umrühren schließlich sofort mit so viel Salpetersäure versetzt, daß die Flüssigkeit sauer reagiert. Nachdem sich die Mischung durch Umrühren oder gelindes Erwärmen vollkommen geklärt hat, sammele man das ausgeschiedene Cyansilber auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl., S. 269), wasche es sorgfältig mit Wasser aus und trockne es schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Die Menge der in 50 g des geprüften Bittermandelwassers enthaltenen Blausäure ergibt sich alsdann nach dem Ansatze:

$$\underset{134}{AgCN} : \underset{27}{HCN} = \text{gefundene Menge } AgCN : x.$$

50 g eines Bittermandelwassers von $^1/_{10}$ Proz. Blausäuregehalt werden unter obigen Bedingungen 0,248 g AgCN liefern. Das Cyansilber kann auch auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und alsdann nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Silber verwandelt werden. Das von AgCN möglichst befreite Filter ist in der Platinspirale zu verbrennen und die Asche dann dem zu glühenden AgCN zuzufügen (108 Tle. Ag = 27 Tle. HCN).

Soll in dem Bittermandelwasser nicht nur der Gesamtgehalt an Blausäure, sondern sowohl der Gehalt an freier, als auch an gebundener (als Benzaldehydcyanwasserstoff vorhandener) Blausäure bestimmt werden, so versetze man obige 50 g Bittermandelwasser zunächst mit einigen Tropfen Salpetersäure und der Lösung von 0,6 g Silbernitrat, sammele den entstandenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wasche ihn sorgfältig aus und trockene ihn bei 100° bis zum konstanten Gewichte oder führe ihn durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Silber über: freie Blausäure —. Das Filtrat hiervon mache man alsdann mit chlorfreier Ammoniakflüssigkeit alkalisch, säuere es hierauf sofort mit Salpetersäure an und bringe den Niederschlag, wie oben erörtert ist, zur Wägung: gebundene Blausäure —.

b) Maßanalytisch. Schneller als auf gewichtsanalytischem Wege läßt sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers auf maßanalytischem Wege, besonders nach dem Verfahren von Liebig, ermitteln.

Diese Bestimmungsmethode beruht auf dem Umstande, daß Silbernitratlösung in einer Auflösung von Cyankalium so lange keine Trübung hervorruft, als auf 2 Mol. KCN nicht mehr als 1 Mol. $AgNO^3$ zugefügt wird. Wird die Menge von 1 Mol. $AgNO^3$ dagegen überschritten, so findet eine Zersetzung des zunächst gebildeten, in Wasser löslichen Cyansilber-Cyankaliums, unter Abscheidung von Cyansilber, statt:

α) $\underset{\text{Cyankalium}}{2\,KCN} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Cyansilber-Cyankalium}}{(AgCN + KCN)} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO^3}$
(130,1) (170)

β) $\underset{\text{Cyansilber-Cyankalium}}{(AgCN + KCN)} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Cyansilber}}{2\,AgCN} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{KNO^3}$

Soll in einer Lösung von Cyankalium der Gehalt an KCN bzw. an HCN ermittelt werden, so ist es nur erforderlich, von einer ihrem Gehalte nach bekannten Silbernitratlösung unter Umschwenken so viel zuzusetzen, daß eine

schwache, bleibende Trübung entsteht, um alsdann aus der hierzu verbrauchten Silbermenge unter Zugrundelegung der Gleichung α) die Menge des vorhandenen Cyankaliums bzw. des Cyanwasserstoffs zu berechnen.

Als Silberlösung dient hierzu am geeignetsten eine $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 g $AgNO^3$ auf 1000 ccm), von welcher bei Innehaltung obiger Bedingungen

$$1 \text{ ccm} = 0{,}017 \text{ g } AgNO^3 = 0{,}01301 \text{ g } KCN,$$
$$= 0{,}0054 \text{ g } HCN$$

entspricht. Denn, wie oben erörtert (siehe Gleichung α), entspricht 1 Mol. $AgNO^3$ = 170 Gew.-Tln., 2 Mol. KCN = 130,1 Gew.-Tln. bzw. 2 Mol. HCN = 54 Gew.-Tln. oder

$$17 \text{ g } AgNO^3 = 13{,}01 \text{ g } KCN = 5{,}4 \text{ g } HCN \text{ oder}$$
$$1000 \text{ ccm Silberlösung} = 17 \text{ g } AgNO^3 = 13{,}01 \text{ g } KCN = 5{,}4 \text{ g } HCN$$
$$1 \text{ ccm } \quad \text{„} \quad = 0{,}017 \text{ g } AgNO^3 = 0{,}01301 \text{ g } KCN = 0{,}0054 \text{ g } HCN.$$

Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser versetze man in einem Becherglase 10 g[1]) desselben mit fünf Tropfen offizineller Kalilauge, füge sodann so viel reinen (aldehydfreien) Alkohol zu, daß die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint, verdünne hierauf die Mischung mit etwa 90 ccm Wasser (um die reduzierende Wirkung des Benzaldehyds zu verhindern) und lasse schließlich aus einer Bürette, unter fortwährendem Umschwenken, tropfenweise so lange von der $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zufließen, bis sich in der Flüssigkeit eine bleibende, schwach weißliche Trübung bemerkbar macht.

Zur besseren Erkennung der Endreaktion stelle man das betreffende Becherglas auf einen schwarzen Untergrund. Die in den angewendeten 10 g Bittermandelwasser enthaltene Blausäure ergibt sich alsdann durch Multiplikation der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 0,0054 g. Waren z. B. 1,9 ccm obiger Silberlösung erforderlich, um in 10 g Bittermandelwasser unter obigen Bedingungen eine schwache, bleibende Trübung hervorzurufen, so enthielten dieselben $0{,}0054 \times 1{,}9 = 0{,}01026$ g HCN oder 100 g Bittermandelwasser = 0,1026 g.

Bisweilen fügt man dem zu titrierenden Bittermandelwasser noch eine sehr kleine Menge Chlornatrium oder Jodkalium zu. In diesem Falle wird die durch den Zusatz der Silberlösung allmählich eintretende, bleibende weißliche bzw. gelbliche Trübung nicht durch ausgeschiedenes Cyansilber (s. oben), sondern durch ausgeschiedenes Chlorsilber bzw. Jodsilber veranlaßt, indem nach Vollzug der Gleichung α) der erste weiter zufließende Tropfen Silberlösung sofort mit dem Chlornatrium bzw. Jodkalium in Wechselwirkung tritt.

Hat sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers bei der Prüfung desselben größer als 0,1 Proz. herausgestellt, so ergibt sich das Quantum, bis zu dem es verdünnt werden muß, um letzteren Gehalt zu besitzen, indem man die Menge des zu verdünnenden Bittermandelwassers mit dem ermittelten Gehalt an Blausäure multipliziert und das Produkt durch 0,1 dividiert. Hat man z. B. 600 g Bittermandelwasser von 0,12 Proz. HCN bis zu einem Gehalt von 0,1 Proz. zu verdünnen, so ist so viel verdünnter Alkohol (1 : 3) zuzufügen, daß die Gesamtmenge $\frac{0{,}12 \times 600}{0{,}1} = 720$ g beträgt. Zur Verdünnung

[1]) Für die Praxis dürfte es bequemer sein, an Stelle von 10 g Bittermandelwasser 10 ccm anzuwenden, welche nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* 9,7 bis 9,8 g desselben entsprechen.

verwende man die letzten Anteile des Destillats, welche bei der Darstellung gewonnen wurden (s. S. 788).

Zur Bestimmung des Benzaldehyds versetze man 10 g Bittermandelwasser mit 10 g Phenylhydrazinlösung (10 g Phenylhydrazin in 1 Liter, zuvor in verdünnter Essigsäure gelöst, oder 15 g salzsaures Phenylhydrazin und 30 g Natriumacetat in 1 Liter Wasser), erwärme die Mischung einige Zeit im Wasserbade und stelle dieselbe dann an einen kühlen Ort 12 Stunden lang beiseite. Hierauf sammele man das ausgeschiedene Benzyliden-Phenylhydrazin: $C^6H^5—CH=N—NH.C^6H^5$, auf einem gewogenen Filter, wasche es mit kleinen Mengen Wasser aus, trockene es bei mäßiger Wärme und dann noch kurze Zeit bei 100°. Das Gewicht des so erhaltenen Niederschlages, multipliziert mit 0,5408, ergibt die in 10 g Bittermandelwasser enthaltene Menge Benzaldehyd (s. auch dort).

Die Menge des als Benzaldehydcyanwasserstoff im Bittermandelwasser enthaltenen Benzaldehyds läßt sich auch aus der Menge der gebundenen Blausäure (s. oben) berechnen (1 Mol. HCN = 1 Mol. C^7H^6O).

Kirschlorbeerwasser.

Aqua lauro-cerasi.

Das durch Destillation der zerschnittenen und zerquetschten frischen Blätter von *Prunus lauro-cerasus* mit Wasser gewonnene, ebenfalls arzneilich angewendete Kirschlorbeerwasser enthält die gleichen Bestandteile wie das Bittermandelwasser und ist daher arzneilich dem letzteren gleich zu achten.

Darstellung. 12 Tle. frischer, im Juli oder August gesammelter, zerschnittener und zerstoßener Kirschlorbeerblätter werden in einer geräumigen Destillierblase mit 36 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol übergossen und von diesem Gemische, nachdem es 12 Stunden sich selbst überlassen war, unter sorgfältiger Kühlung zunächst 9 und dann noch weitere 3 Tle. abdestilliert. Die ersten 9 Tle. des Destillats sind in 2 Tln. Weingeist aufzufangen. Mit den letzten Anteilen des Destillats sind die ersten Anteile desselben so weit zu verdünnen, daß der Blausäuregehalt 0,1 Proz. beträgt.

Die Blätter des *Prunus lauro-cerasus* besitzen im frischen, unverletzten Zustande keinen Blausäuregeruch, werden dieselben aber zerrieben, so tritt letzterer sofort in intensiver Weise hervor. Vermutlich wird hierbei das in den Kirschlorbeerblättern enthaltene Prulaurasin, welches dem Amygdalin nahe steht, ähnlich wie dieses durch ein aus besonderen Zellen austretendes Ferment unter Bildung von Benzaldehydcyanwasserstoff gespalten:

$$\underset{\text{Prulaurasin}}{C^{14}H^{17}NO^6} + H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehydcyanwasserstoff.}}{(C^6H^5—CH:O + HCN)}$$

Das Kirschlorbeerwasser ist eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit, welche im Geruch und Geschmack dem Bittermandelwasser sehr ähnlich ist.

Die Prüfung des Kirschlorbeerwassers ist entsprechend der des Bittermandelwassers auszuführen.

Dem Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser ähnlich ist das früher arzneilich angewendete, durch Destillation von Sauer- oder Schwarzkirschen, welche mit den Kernen zerquetscht waren, bereitete Kirschwasser, *Aqua cerasorum*, ebenso das aus frischer Ahlkirschenrinde bereitete Ahlkirschenwasser, *Aqua pruni padi*. Diese Wasser verdanken, ebenso wie noch verschiedene andere, aus anderen Pflanzenteilen durch Destillation mit Wasser gewonnene Flüssigkeiten ihren Gehalt an Benzaldehydcyanwasserstoff einer durch Fermente (Emulsin) bewirkten Spaltung von Amygdalin oder von amygdalinähnlichen Substanzen.

Salze des Cyanwasserstoffs.

(Cyanmetalle, Cyanide.)

Wie bereits S. 783 erwähnt, ist der Cyanwasserstoff eine schwache einbasische Säure, welche sich gegen Metalloxyde ähnlich verhält, wie die Haloidsäuren. Seine Salze — Cyanide — lassen sich fast ausnahmslos durch direkte Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf die Metalloxyde oder Metallhydroxyde darstellen. Die in Wasser unlöslichen Cyanide werden auch erhalten durch Umsetzung der Alkalicyanide mit den in Wasser löslichen Salzen der betreffenden Metalle.

Die Cyanide scheinen sich zum Teil von der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: H—C≡N (z. B. die Alkalicyanide), zum Teil von der Isocyanwasserstoffsäure: H—N≡C (z. B. die Cyanide des Silbers, Quecksilbers und Zinks), abzuleiten, wie aus dem Verhalten gegen Jodalkyle hervorgeht (s. Nitrile und Isonitrile).

Von den Cyaniden sind nur die der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle in Wasser löslich. Ihre Lösung besitzt infolge hydrolytischer Spaltung stark alkalische Reaktion und mehr oder minder starken Geruch nach Blausäure, da die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure unter Abspaltung von Blausäure schon zersetzend darauf einwirkt. Die Cyanide der übrigen Metalle sind, mit Ausnahme des Quecksilbercyanids, in Wasser schwer oder unlöslich, durch Zusatz von Alkalicyanid werden sie jedoch unter Bildung von Doppelsalzen leicht gelöst. Werden die Alkalicyanide und die Cyanide der alkalischen Erdmetalle geglüht, so erleiden sie bei Luftabschluß keine Zersetzung, wogegen die Cyanide der übrigen Metalle hierbei eine Zerlegung in Metall und Dicyan oder in Stickstoff und eine Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff (Metallcarbid) erleiden. Durch Erhitzen bei Luftzutritt oder mit Metalloxyden gehen die Alkalicyanide leicht in cyansaure Salze über.

Die Cyandoppelsalze verhalten sich bei gewöhnlicher Temperatur gegen verdünnte Mineralsäuren, je nach der Natur der in denselben enthaltenen Metalle, in sehr verschiedener Weise. Während die eine Art dieser Verbindungen hierbei unter Abscheidung eines unlöslichen Metallcyanids und Entwickelung von Blausäure zersetzt wird, z. B. Kaliumsilbercyanid, Kaliumnickelcyanid, Kaliumkupfercyanid usw., findet bei der anderen Art unter den gleichen Bedingungen keine Blausäureentwickelung, sondern nur die Bildung von Metallcyanwasserstoffverbindungen mit saurem Charakter statt, z. B. beim Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid usw.:

$$\underset{\text{Kaliumsilbercyanid}}{(AgCN + KCN)} + HNO^3 = \underset{\text{Cyansilber}}{AgCN} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + KNO^3$$

$$\underset{\text{Kaliumeisencyanür}}{[Fe(CN)^2 + 4\,KCN]} + 4\,HCl = \underset{\text{Ferrocyanwasserstoff}}{[Fe(CN)^2 + 4\,HCN]} + 4\,KCl$$

Die letzteren Doppelcyanide, namentlich die des Eisens, Mangans, Kobalts und Platins, enthalten komplexe metallhaltige Radikale (siehe Ferrocyankalium).

Cyankalium: KCN.

Molekulargewicht: 65,1 (*65,16 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 60,08; C: 18,42; N: 21,50.)

Syn.: *Kalium cyanatum*, *Kalium hydrocyanicum*, blausaures Kalium, Kaliumcyanid.

Geschichtliches. Das bereits von Scheele (1782 bis 1785) entdeckte Cyankalium wurde erst seit 1841 nach den Angaben von Liebig technisch dargestellt. Das Ammoniak wurde zur Cyankaliumdarstellung zuerst 1890 von Vorster und Grüneberg technisch angewendet. In der Neuzeit dienen hierzu auch der atmosphärische Stickstoff und die Gase, welche bei der Melassedestillation gebildet werden (s. unten).

Das Cyankalium bildet sich, wenn über ein weißglühendes Gemenge von Kalium und Kohle oder von Kaliumcarbonat und Kohle Stickstoff geleitet wird:

$$K + C + N = KCN$$
$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO.$$

Infolge letzterer Bildungsweise entsteht das Cyankalium beim Hohofenprozeß (Smith), sowie bei der Blutlaugensalzdarstellung (siehe dort). Auch beim Erhitzen von Kalium im Dicyangase wird dasselbe gebildet. Um es praktisch darzustellen, leitete man bis vor kurzem entweder Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilauge, oder man erhitzte Ferrocyankalium für sich oder mit Kaliumcarbonat und Kohle.

Darstellung. Um reines Cyankalium darzustellen, leite man Cyanwasserstoff — aus 2 Tln. Blutlaugensalz, 4 Tln. Wasser und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure bereitet — in eine klare Lösung von 1 Tl. geschmolzenen, reinen Kalihydrats in 3 bis 4 Tln. Alkohol:

$$KOH + HCN = KCN + H^2O.$$

Da das sich bildende Cyankalium sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sofort ausscheidet, so erstarrt allmählich die alkoholische Lauge zu einem Kristallbrei, den man abtropfen läßt oder zweckmäßiger mit der Saugpumpe absaugt, alsdann mit wenig starkem Alkohol wäscht und schließlich, nach dem Pressen, über Schwefelsäure oder bei mäßiger Wärme trocknet.

Das im Handel befindliche Cyankalium wurde bis vor kurzem fast ausschließlich aus entwässertem, gelbem Blutlaugensalz bereitet. Zu diesem Zweck schmolz man entwässertes Blutlaugensalz in einem bedeckten eisernen Tiegel so lange bei Rotglühhitze, bis keine Stickstoffentwickelung mehr stattfand:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4KCN} + 2N + \underset{\text{Kohleeisen.}}{FeC^2}$$

Das gebildete Kohleeisen setzt sich beim ruhigen Stehen der geschmolzenen Masse zu Boden, so daß der größte Teil des darüber stehenden Cyankaliums klar abgegossen werden kann. Aus dem Rückstande kann das noch vorhandene Cyankalium durch Auskochen mit 60 proz. Alkohol gewonnen werden.

In größerer Menge als nach obigem Verfahren und für die meisten Zwecke von genügender Reinheit wurde jedoch das Cyankalium gewonnen, indem man nach Liebig 8 Tle. entwässerten Blutlaugensalzes mit 3 Tln.

Kaliumcarbonat mischte und das Gemenge, wie oben erörtert, bis zum ruhigen Schmelzen erhitzte.

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + K^2CO^3 = \underset{\text{Cyankalium}}{5\,KCN} + \underset{\text{Cyans. Kalium.}}{KCNO} + CO^2 + Fe$$

Das auf diese Weise gewonnene Cyankalium — Liebigsches Cyankalium — enthält stets cyansaures Cyankalium beigemengt. Letzteres läßt sich größtenteils beseitigen, wenn man dem Gemische aus Blutlaugensalz und Kaliumcarbonat vor dem Schmelzen etwas Kohle zusetzt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + K^2CO^3 + C = \underset{\text{Cyankalium.}}{6\,KCN} + CO^2 + CO + Fe$$

Die im vorstehenden beschriebenen Darstellungsmethoden des Cyankaliums werden in der Neuzeit mehr und mehr durch das Cyanidverfahren von Frank und Caro und durch den Melassezersetzungsprozeß verdrängt.

Nach dem Verfahren von A. Frank und N. Caro wird Calciumcarbid: CaC^2, oder ein Gemisch aus Calciumoxyd und Kohle in dünner und poröser Schicht bei Rot- bis Weißglut in elektrischen Öfen zunächst in Cyanamidcalcium: CaN^2C, Kalkstickstoff, durch Überleiten von atmosphärischem Stickstoff verwandelt:

$$CaC^2 + N^2 = CaN^2C + C.$$

Das Calciumcyanamid wird alsdann durch Kochen mit Wasser in Calciumhydroxyd und Dicyandiamid: $C^2H^4N^4$, übergeführt:

$$2\,CaN^2C + 4\,H^2O = 2\,Ca(OH)^2 + C^2H^4N^4,$$

das in Lösung gegangene Dicyandiamid zur Trockne verdampft und schließlich mit Kaliumcarbonat und Kohle geschmolzen:

$$C^2H^4N^4 + 2\,K^2CO^3 + 2\,C = 4\,KCN + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Große Mengen von Cyankalium bzw. Cyannatrium werden jetzt auch unter Anwendung der Rückstände der Melasseentzuckerung nach dem Strontianverfahren (s. Rohrzucker) gewonnen. Diese an Ammonium- und Aminbasensalzen reichen, sirupartigen Rückstände werden zunächst in Schamotteretorten der trockenen Destillation unterworfen und die hierbei entweichenden Gase, welche N^2O, CO, H, CH^4, N, NH^3 und Methylamine enthalten, alsdann durch einen 1000° heißen Überhitzer geleitet. Hierdurch findet eine Bildung von Cyanwasserstoff statt, so daß die aus dem Überhitzer austretenden Gase je 7 Vol.-Proz. HCN und NH^3 neben H, CO, CO^2, N und CH^4 enthalten. Dieses Gasgemisch wird hierauf zur Absorption des Ammoniaks in verdünnte Schwefelsäure und dann in Kali- bzw. Natronlauge eingeleitet. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von Alkalicyanid und Alkalicarbonat wird alsdann im Vakuum eingedampft und das Cyanid schließlich durch fraktionierte Kristallisation von den Fremdsalzen, besonders von dem Carbonat getrennt. Bei der Darstellung von Cyankalium scheidet sich das in konzentrierter Kaliumcarbonatlösung schwer lösliche Kaliumcyanid wasserfrei vor dem Kaliumcarbonat aus, bei der Gewinnung von Cyannatrium kristallisiert dagegen zunächst Natriumcarbonat aus, während das Natriumcyanid in Lösung bleibt. Letzteres scheidet sich bei Temperaturen über 30° aus der von Natriumcarbonat möglichst befreiten Lösung in wasserfreien Kristallen aus, welche sich leicht ausschleudern lassen.

Das trockene Cyanid wird schließlich geschmolzen und die dunkelrotglühende Schmelze in eisernen Filtriertiegeln mittels Druckluft durch eine Filtermasse hindurchgepreßt, so daß es wasserhell abfließt und zu rein weißen Kuchen erstarrt.

Die bei der Destillation der Melasserückstände in den Schamotteretorten restierende Masse dient zur Darstellung von Pottasche (s. I. anorg. Tl., S. 633). Der bei der Destillation gewonnene Teer wird gewöhnlich von neuem der trockenen Destillation unterworfen.

Das technische Cyankalium besteht häufig ganz oder zum Teil aus Cyannatrium.

Zur Überführung von Ammoniak in Cyankalium wurde dasselbe in trockenem Zustande zunächst über ein inniges Gemisch von Kohle und Pottasche, welches in eisernen Retorten auf 900° erhitzt war, geleitet. Die so erhaltene Masse wurde alsdann systematisch mit Wasser ausgelaugt und aus den im Vakuum sehr konzentrierten Lösungen das Cyankalium durch Pottasche kristallinisch ausgeschieden (Vorster, Grüneberg). Gegenwärtig wird aus Ammoniak hauptsächlich nur Cyannatrium dargestellt (s. S. 799).

Über die Überführung der Rhodanide in Cyanide s. Rhodankalium.

Eigenschaften. Das Cyankalium ist ein farbloses, außerordentlich giftiges Salz vom spez. Gew. 1,52, welches beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in Würfeln, aus Lösungen in Oktaedern kristallisiert. Im trockenen Zustande ist es geruchlos, an der Luft zieht es jedoch bald Feuchtigkeit an und riecht alsdann infolge der zersetzenden Einwirkung der Kohlensäure nach Blausäure. In Wasser ist es infolge hydrolytischer Spaltung mit stark alkalischer Reaktion leicht löslich, wenig wird es dagegen von starkem Alkohol gelöst. Die wässerige Lösung des Cyankaliums erleidet beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, eine Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und Kaliumformiat: H—CO.OK, gebildet wird:

$$KCN + 2H^2O = NH^3 + H—CO.OK.$$

Bei dunkler Rotglühhitze schmilzt das Cyankalium zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen zum Teil verflüchtigt. Beim Schmelzen an der Luft oder unter Zusatz von Metalloxyden nimmt es begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium: KCNO, z. B.:

$$PbO + KCN = Pb + KCNO.$$

Das Cyankalium wirkt daher im geschmolzenen Zustande als ein kräftiges Reduktionsmittel. Cyansaures Kalium entsteht auch durch Oxydation von Cyankaliumlösung mittels Kaliumpermanganat in kalter, wässeriger Lösung. Auch Wasserstoffsuperoxyd führt Cyankalium in wässeriger Lösung in cyansaures Kalium über, jedoch wird hierbei gleichzeitig auch Kalium- und Ammoniumcarbonat gebildet.

Jod löst sich in konzentrierter wässeriger Cyankaliumlösung leicht auf unter Bildung von Jodkalium und Jodcyan: CNJ. Durch Schütteln mit Äther kann letzteres der Mischung entzogen werden. Mit Schwefel verbindet sich das Cyankalium im geschmolzenen Zustande leicht zu Schwefelcyankalium: KCNS. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn auch in geringerer Menge, beim Kochen einer konzentrierten wässerigen Lösung des Cyankaliums mit Schwefel. Noch leichter als Schwefel wird Selen von Cyankaliumlösung, und zwar als Selencyankalium: KCNSe, aufgenommen. Schwefelwasserstoff erzeugt in konzentrierter Cyankaliumlösung eine Rotfärbung und bei weiterem Einleiten die Abscheidung gelber Kristalle von Chrysean: $C^4H^5N^3S^2$.

Fügt man zu sehr konzentrierter Cyankaliumlösung eine zur Zersetzung derselben ungenügende Menge von Salzsäure oder von einer anderen anorganischen oder organischen Säure, so färbt sich beim Stehen die Lösung gelb und später rot; schließlich scheidet sich unter Entfärbung der Lösung ein schwarzbrauner Niederschlag, vielleicht aus einem Kondensationsprodukt des Cyanwasserstoffs bestehend, aus.

Mit den Cyaniden der Schwermetalle verbindet sich das Cyankalium leicht zu Doppelcyaniden, welche meist in Wasser löslich sind. Das Cyankalium scheint, nach dem Verhalten gegen Jodalkyle (s. S. 807) zu urteilen, sich von der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: H—C≡N, abzuleiten.

Anwendung. Das Cyankalium findet in großer Menge für technische Zwecke Verwendung, so z. B. zur Herstellung von Gold- und Silberbädern zur galvanischen Vergoldung und Versilberung, zum Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in der Photographie, zur Reduktion von Metalloxyden, zur analytischen Trennung verschiedener Metalle voneinander, sowie in der Neuzeit besonders zur Extraktion von Gold nach dem Verfahren von Mac Arthur und Forrest (s. I. anorg. Tl., S. 1124).

Prüfung. Das Cyankalium, welches sich zum Teil in weißen undurchsichtigen Stücken, zum Teil in Stangenform im Handel befindet, besitzt einen sehr verschiedenen Gehalt an KCN. Die reinsten Handelsmarken enthalten davon 98 bis 99 bzw. 96 bis 98 Proz., die billigeren Sorten 50 bis 90 Proz. KCN; letztere enthalten kohlensaures, schwefelsaures und cyansaures Kalium in wechselnder Menge. Bisweilen sind den billigeren Cyankaliumsorten auch Schwefelkalium, Rhodankalium, Chlorkalium und Ferrocyankalium beigemengt.

Ein Gehalt von Schwefelkalium gibt sich in dem Cyankalium durch eine Braun- oder Schwarzfärbung zu erkennen, welche auf Zusatz von Bleiacetatlösung in der Lösung des betreffenden Cyankaliums eintritt. Bei Gegenwart von Rhodankalium färbt sich die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung auf Zusatz von Eisenchlorid rot, während bei Gegenwart von Ferrocyankalium in letzterem Falle ein blauer Niederschlag gebildet wird.

Zur Prüfung auf Kaliumsulfat versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung (1 : 20) mit Chlorbaryum; zum Nachweise von Chlorkalium versetze man die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Cyankaliumlösung (1 : 20) mit Silbernitrat im Überschuß, wasche den entstandenen Niederschlag durch Dekantieren aus und koche ihn alsdann im feuchten Zustande mit einem Gemisch gleicher Volume konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Es trete möglichst vollständige Lösung ein; Chlorsilber würde hierbei ungelöst bleiben, wogegen Cyansilber leicht gelöst wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes an reinem Cyankalium wäge man etwa 2 g einer Durchschnittsprobe des zu prüfenden Salzes genau ab, löse es in Wasser und verdünne die Lösung auf 100 ccm. Von letzterer Flüssigkeit messe man alsdann 10 ccm ab, verdünne diese mit etwa 50 ccm Wasser und titriere schließlich mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (s. S. 791 u. 792).

Cyannatrium: NaCN, wird jetzt vielfach technisch an Stelle von Cyankalium, dem es im wesentlichen in seinen Eigenschaften und in seiner Darstellungsweise (s. S. 796) gleicht, angewendet. Dasselbe wird in sehr reinem

Zustande von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. aus Natriumamid: NH^2Na, gewonnen. Das Natriumamid, welches durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf erhitztes Natrium gebildet wird:

$$NH^3 + Na = NH^2Na + H,$$

wird zu diesem Zwecke zunächst in Natriumcyanamid: $CN—NNa^2$, durch Erhitzen mit Kohle auf 600° übergeführt:

$$2\,NH^2Na + C = CN—NNa^2 + 4\,H,$$

und letzteres dann durch Erhitzen mit Kohle auf 800° in Cyannatrium verwandelt:

$$CN—NNa^2 + C = 2\,NaCN.$$

Das Cyannatrium scheidet sich aus sehr konzentrierter wässeriger Lösung bei Temperaturen über 30° in wasserfreien, durchsichtigen, würfelförmigen Kristallen ab. Unter 30°, sowie aus siedendem Alkohol von 75 Proz. kristallisiert es mit 1 und 2 Mol. H^2O.

Cyanammonium: $NH^4.CN$, findet sich in den Waschwässern der Leuchtgasfabriken. Es bildet sich beim Leiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen; beim Leiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren; durch direkte Vereinigung von Cyanwasserstoff und Ammoniak; durch Sublimation eines innigen Gemenges von Cyankalium oder entwässertem Ferrocyankalium (2 Tle.) mit trockenem Salmiak (3 Tle.) bei 100°, sowie bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemisch aus 1 Vol. CH^4 und 2 Vol. N.

Das Cyanammonium bildet farblose, in Wasser und in Alkohol lösliche, leicht zersetzbare Würfel, die schon gegen 40° sich verflüchtigen.

Cyancalcium: $Ca(CN)^2$, Cyanbaryum: $Ba(CN)^2$ $(+ 2\,H^2O)$, und Cyanstrontium: $Sr(CN)^2$ $(+ 4\,H^2O)$, lassen sich durch Auflösen der betreffenden Hydroxyde in Blausäure oder durch Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontiumeisencyanür unter Abschluß der Luft und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser darstellen. Sie bilden weiße, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche, leicht zersetzliche Massen. Cyanmagnesium: $Mg(CN)^2$, ist kaum bekannt.

Cyanzink: $Zn(CN)^2$.

Molekulargewicht: 117,4 (*117,42 O = 16*).

(In 100 Tln., Zn: 55,70; C: 20,44; N: 23,86.)

Syn.: *Zincum cyanatum, Zincum cyanatum purum, Zincum cyanatum sine ferro*, blausaures Zink, Zinkcyanid.

Das Cyanzink wird gebildet bei der Digestion von Zinkoxyd mit wässeriger Blausäure; durch Fällung einer Lösung von Zinkacetat mit wässeriger Blausäure, sowie durch Fällung eines löslichen Zinksalzes mit Cyankalium.

Darstellung. Eine Lösung von 10 Tln. Zinksulfat in 100 Tln. Wasser werde unter Umrühren in eine Lösung von 5 Tln. reinen Cyankaliums in 50 Tln. Wasser gegossen und das Gemisch hierauf mit Essigsäure angesäuert (um etwa gebildetes Zinkcarbonat zu zersetzen):

$$\underset{(287,4)}{(ZnSO^4 + 7\,H^2O)} + \underset{(130,2)}{2\,KCN} = \underset{(117,4)}{Zn(CN)^2} + K^2SO^4 + 7\,H^2O.$$

Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit Wasser sorgfältig auszuwaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr liefert, und schließlich bei mäßiger Wärme zu trocknen. Die Ausbeute von Cyanzink wird nach obigen Mengenverhältnissen etwa 4 Tle. betragen.

Eigenschaften. Das Cyanzink bildet ein weißes, amorphes, fast geruch- und geschmackloses, stark giftig wirkendes Pulver, welches in Wasser, in Alkohol und in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Cyanwasserstoff leicht gelöst, ebenso auch von Ammoniak: Unterschied vom Ferrocyanzink —. In den Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle ist das Cyanzink gleichfalls unter Bildung von Doppelcyaniden leicht löslich. Das auf diese Weise gebildete Kaliumzinkcyanür: $Zn(CN)^2 + 2\,KCN$, kristallisiert in farblosen Oktaedern; das Natriumzinkcyanür: $Zn(CN)^2 + NaCN + 2^1/_2 H^2O$, in glänzenden Schuppen. Bei Luftzutritt geglüht, hinterläßt das Cyanzink als Rückstand reines Zinkoxyd.

Das Cyanzink darf nur dann zu arzneilichen Zwecken dispensiert werden, wenn es ausdrücklich als „*sine ferro*“ bezeichnet wird, anderenfalls soll stets das kaum giftig wirkende Ferrocyanzink abgegeben werden.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich durch die weiße Farbe und die vollkommene Löslichkeit in Salzsäure und in Ammoniak. Die verdünnte salzsaure Lösung des Präparates (1 : 20) werde durch Chlorbaryumlösung gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: Kaliumsulfat —. Die salzsaure Lösung des Cyanzinks (1 : 20) erleide, nachdem sie mit etwas Chlorwasser erwärmt ist, auf Zusatz von Rhodankalium keine Rotfärbung: Eisen —.

Das Cyancadmium: $Cd(CN)^2$, gleicht dem Cyanzink. Das Cyannickel: $Ni(CN)^2$, wird entsprechend dem Zinksalz als apfelgrüner Niederschlag erhalten. In wässeriger Cyankaliumlösung löst sich der letztere auf, unter Bildung von Kaliumnickelcyanür: $Ni(CN)^2 + 2\,KCN + H^2O$, welches in gelben Prismen kristallisiert.

Cyankobalt: $Co(CN)^2$, wird als rotbrauner Niederschlag wie das Cyanzink erhalten, welcher sich in überschüssiger Cyankaliumlösung zu einer roten Flüssigkeit löst, aus der durch Alkohol rote, zerfließliche Nadeln von Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 4\,KCN$, ausgeschieden werden. An der Luft absorbiert letzteres begierig Sauerstoff und verwandelt sich in das dem Ferricyankalium entsprechende, in gelben Prismen kristallisierende Kaliumkobaltcyanid oder Kobaltidcyankalium: $Co(CN)^3 + 3\,KCN$ oder $K^3Co(CN)^6$. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Kaliumkobaltcyanürs gekocht wird.

Eisencyanür: $Fe(CN)^2$, und Eisencyanid: $Fe(CN)^3$, sind im isolierten Zustande nicht bekannt. Dasselbe gilt von den Cyaniden des Mangans, Chroms und Aluminiums. Aus konzentrierter Manganchlorürlösung fällt Cyankalium ein grünes Cyanid: $Mn(CN)^2 + KCN$, welches sich nach dem Auswaschen in überschüssiger Cyankaliumlösung auflöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure oder durch Zusatz von Alkohol tiefblaue Kristalle von Kaliummangancyanür: $K^4Mn(CN)^6 + 3\,H^2O$, aus.

Kupfercyanür: $Cu(CN)$ oder $Cu^2(CN)^2$, wird als ein weißes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure, Ammoniak und Cyankaliumlösung leicht lösliches Pulver aus einer mit schwefliger Säure versetzten Kupfersulfatlösung durch Blausäure gefällt (s. S. 784). Die Doppelcyanide des Kupfercyanürs, welche auch durch Lösen von Kupferoxyd- oder Kupferoxydulsalzen in überschüssiger Cyankaliumlösung entstehen, sind ungefärbt; aus ihren Lösungen, welche komplexe Cuprocyan-Anionen enthalten, wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die Zusammensetzung dieser Doppelcyanide ist eine verschiedene: $Cu^2(CN)^2 + KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 2\,KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 6\,KCN$.

Kupfercyanid: $Cu(CN)^2$, ist im reinen Zustande nicht bekannt. Ein unreines Präparat resultiert als ein braungelber Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Kupfersulfat und Cyankalium oder von Kupferacetat und Blausäure. Dieser geht jedoch sehr schnell, unter Entwickelung von Cyangas, in kleine grüne Kristalle von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4 + 5\,H^2O$, über. Das Kupfercyanürcyanid verbindet sich mit Ammoniak zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, die je nach der Menge des gebundenen Ammoniaks verschieden gefärbt sind, $Cu^3(CN)^4 + 3\,NH^3$: grün, $Cu^3(CN)^4 + 4\,NH^3$: blau, $Cu^3(CN)^4 + 2\,NH^3$: violett.

Quecksilbercyanür: $Hg^2(CN)^2$, ist nicht bekannt.

Quecksilbercyanid: $Hg(CN)^2$.

Molekulargewicht: 252 (*252,02 O = 16*).

(In 100 Tln., Hg: 79,36; C: 9,52; N: 11,12.)

Syn.: *Hydrargyrum cyanatum.*

Geschichtliches. Das Quecksilbercyanid wurde bereits von Scheele (1783) durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd dargestellt. Die arzneiliche Anwendung desselben datiert jedoch erst aus neuerer Zeit.

Das Quecksilbercyanid entsteht beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in überschüssiger Blausäure oder beim Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilberoxyd, bis die blaue Farbe verschwunden ist, oder durch Umsetzung von Mercurisulfat mit Cyannatrium.

Darstellung. a) Man bereite zunächst wässerige Blausäure (s. S. 781), bestimme den Gehalt derselben (s. S. 787), lasse etwa $^1/_{20}$ davon zurück und neutralisiere dann den Rest mit einer berechneten Menge gelben Quecksilberoxyds. Hierauf füge man so viel von der reservierten Blausäure zu, bis die Lösung deutlich danach riecht, filtriere dieselbe und dampfe sie zur Kristallisation ein. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und nötigenfalls aus der vierfachen Menge kochenden Wassers, unter Zusatz einer geringen Menge freier Blausäure (vor dem Erkalten), umzukristallisieren. Die Mutterlaugen sind durch Eindampfen von neuem zur Kristallisation zu bringen. Nach der Gleichung:

$$\underset{(54)}{2\,HCN} + \underset{(216)}{HgO} = \underset{(252)}{Hg(CN)^2} + H^2O$$

liefern 54 Tle. Cyanwasserstoff 252 Tle. Quecksilbercyanid.

b) 4 Tle. Berlinerblau werden mit 3 Tln. gelben Quecksilberoxyds innig verrieben, das Gemisch alsdann in 20 Tln. Wasser suspendiert und hiermit, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte dies nach $^1/_4$stündigem Kochen noch nicht der Fall sein, so setze man der kochenden Mischung noch Quecksilberoxyd in kleinen Mengen bis zur Entfärbung zu. Hierauf filtriere man von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab, koche letzteres noch einmal mit Wasser aus, wasche es mit heißem Wasser nach und dampfe dann die gesamten Filtrate, nach Zusatz von etwas freier Blausäure, zur Kristallisation ein.

c) Sehr einfach läßt sich das Quecksilbercyanid auch durch Wechselwirkung von Mercurisulfat: $HgSO^4$, und Cyannatrium, welches sich jetzt zu billigem Preise und in sehr reinem Zustande im Handel befindet (s. S. 799), darstellen:

$$HgSO^4 + 2\,NaCN = Hg(CN)^2 + Na^2SO^4.$$

Man löst zu diesem Zweck 10 g Cyannatrium in 80 bis 100 g Wasser und trägt in diese Lösung allmählich 29,5 g Mercurisulfat ein. Hierbei

scheidet sich zunächst ein Teil des gebildeten Quecksilbercyanids aus, jedoch geht dasselbe mit der zunehmenden Selbsterhitzung des Reaktionsproduktes wieder in Lösung. Die siedend heiße Lösung wird alsdann filtriert und auf 33°, eine Temperatur, bei welcher das Natriumsulfat am leichtesten löslich ist, abgekühlt. Das ausgeschiedene Quecksilbercyanid ist hierauf zu sammeln, nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser abzuspülen und schließlich aus heißem Wasser umzukristallisieren. Aus der von den Quecksilbercyanidkristallen getrennten Mutterlauge kristallisiert beim weiteren Abkühlen nur Natriumsulfat aus. Nach dem Absaugen desselben liefert dann das Filtrat, nach dem Eindampfen, durch Abkühlen auf 33° eine weitere Kristallisation von Quecksilbercyanid.

Sollte sich bei dieser Darstellungsweise infolge ungenügender Ausnutzung der Reaktionswärme etwas gelbes Basisch-Mercurisulfat ausscheiden, so erhitze man das Gemisch bis zum Sieden und füge noch eine kleine Menge von Cyannatrium zu.

Obige Darstellungsweise des Quecksilbercyanids läßt sich auch in folgender Art modifizieren: 31 g zerriebenes Cyannatrium werden mit 50 g Wasser angerührt und das Gemisch allmählich, unter fortwährendem Umrühren, mit 90 g Mercurisulfat versetzt. Sollte das hierbei sandig ausfallende Quecksilbercyanid nach kurzer Zeit nicht frei von gelbem Basisch-Mercurisulfat sein, so fügt man noch etwas Cyannatrium zu und kocht die Mischung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einer festen Masse, die man hierauf zerreibt und in einem Extraktionsapparat mit etwa 200 ccm Alkohol von 95 Proz. heiß auszieht. Der Alkohol wird schließlich abdestilliert und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert (E. Rupp).

Eigenschaften. Das Quecksilbercyanid bildet schwere (spez. Gew. nahezu = 4), farblose, glänzende, stark giftig wirkende, quadratische Säulen von widerlich-bitterem Geschmack. Dasselbe löst sich bei 15° in 12 Tln. Wasser und in 12 Tln. Alkohol von 90 Proz., bei 100° in 3 Tln. Wasser mit neutraler Reaktion. In absolutem Alkohol und in Äther ist es wenig löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber, Dicyan und Paracyan (s. S. 780). Von verdünnten Oxysäuren wird das Quecksilbercyanid in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur langsam unter Entwickelung von HCN, angegriffen; Haloidsäuren wirken stärker zersetzend darauf ein. Mit einer gleichen Menge Jod gemischt und in einem Glührörchen erhitzt, liefert das Quecksilbercyanid ein gelbes, allmählich rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid und darüber ein farbloses, aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat von Jodcyan: CN.J.

Ammoniak, Kali- und Natronlauge, Kalkwasser, Alkalicarbonate und Natriumphosphat wirken auf Quecksilbercyanidlösung nicht ein, ebensowenig rufen bei genügender Verdünnung (1 : 20) Silbernitrat, Kaliumoxalat, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Ferro- und Ferricyankalium Fällungen hervor; in sehr konzentrierter Lösung bilden diese Salze Doppelverbindungen mit dem Quecksilbercyanid. Auch mit den Alkalicyaniden [z. B. $Hg(CN)^2 + 2KCN$], sowie mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen [z. B. $Hg(CN)^2 + KJ$] geht das Quecksilbercyanid gut kristallisierende Doppelverbindungen ein. Frisch gefälltes

Quecksilberoxyd löst sich in Quecksilbercyanidlösung zu schwer löslichem, farblosem Quecksilberoxycyanid von verschiedener Zusammensetzung (s. unten). Schwefelwasserstoff scheidet aus Quecksilbercyanidlösung sofort schwarzes Schwefelquecksilber aus; beim Eindampfen mit überschüssigem Schwefelammonium oder Schwefelkalium resultiert rotes Schwefelquecksilber und Rhodanammonium bzw. Rhodankalium. Durch Gerbsäure- und durch Bleiacetatlösung wird die Lösung des Quecksilbercyanids getrübt.

Nach dem Verhalten gegen Jodalkyle (s. S. 811) zu urteilen, scheint sich das Quecksilbercyanid von der Isocyanwasserstoffsäure: C≡N—H, abzuleiten.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilbercyanids ergibt sich durch die Farbe und die äußere Beschaffenheit, die klare und neutrale Löslichkeit in 12 Tln. Wasser und in 12 Tln. Alkohol von 90 Proz., sowie durch die Flüchtigkeit beim starken Glühen auf dem Platinblech.

Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Quecksilbercyanids (1:20) werde durch Silbernitratlösung gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: Quecksilberchlorid, durch Baryumnitratlösung dagegen nicht verändert: Sulfate.

Quecksilberoxycyanid: $Hg(CN)^2 . HgO$ oder $O<\begin{matrix}Hg . CN\\Hg . CN\end{matrix}$. Zur Darstellung dieses arzneilich angewendeten Präparates löst man 70 g Cyannatrium (s. S. 799) in 350 bis 500 ccm Wasser und fügt allmählich 360 g gepulvertes Quecksilberchlorid zu. Unter lebhafter Wärmeentwickelung bildet sich hierbei das leicht lösliche Quecksilberchloridcyanid: $Hg(CN)^2 . HgCl^2$.

$$2\,HgCl^2 + 2\,NaCN = [Hg(CN)^2 . HgCl^2] + 2\,NaCl.$$

Die erzielte Lösung wird hierauf filtriert und alsdann, unter kräftigem Umschütteln, in einer Flasche so lange mit kleinen Mengen Natronlauge von 15 Proz. versetzt, bis der grünlichgelb gefärbte, kristallinische Niederschlag vollständig farblos geworden ist:

$$[Hg(CN)^2 . HgCl^2] + 2\,NaOH = [Hg(CN)^2 . HgO] + 2\,NaCl + H^2O.$$

Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag mit der Saugpumpe abgesogen, dann mit kleinen Mengen kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdunsten auf dem Platinblech und darauffolgendem Glühen vollständig flüchtig sind, und schließlich zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet (E. Rupp).

Das Quecksilberoxycyanid bildet ein weißes, kristallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich langsam bei 15° in etwa 75 Tln. Wasser, leichter in siedendem Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löst. Beim Erhitzen bräunt sich das Salz und verpufft dann unter Bildung eines voluminösen, grauen Rückstandes, der sich beim starken Glühen verflüchtigt. Wird die kalt gesättigte Lösung des Quecksilberoxycyanids tropfenweise mit Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht langsam ein blaßroter, aus kleinen Kristallblättchen bestehender Niederschlag, der durch weiteren Zusatz von Jodkaliumlösung farblos gelöst wird. Fügt man alsdann Ammoniakflüssigkeit zu, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an und scheidet beim Erwärmen einen braunroten Niederschlag aus. Chlorammonium bewirkt in Quecksilberoxychloridlösung einen weißen Niederschlag, Ammoniak ruft eine gelblichweiße Trübung hervor, die durch einen Überschuß des Reagens nicht gelöst wird, Tanninlösung bewirkt eine braungelbe Fällung.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberoxycyanids ergibt sich zunächst durch das Äußere, die klare Löslichkeit in Wasser und die vollständige Flüchtigkeit (0,1 g) beim starken Glühen. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 : 50) werde durch Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt, durch Baryumnitratlösung dagegen nicht verändert.

Zur Ermittelung der richtigen Zusammensetzung wäge man etwa 0,5 g des zuvor 24 Stunden im Exsikkator getrockneten Salzes genau ab, löse diese Menge in 50 ccm Wasser, unter Zusatz von 0,5 g Chlornatrium, füge 1 bis 2 Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1:200) zu und titriere mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum Eintritt einer schwach nelkenroten Färbung. Nach der Gleichung:

$$\underset{(468)}{[Hg(CN)^2 . HgO]} + \underset{(73)}{2\,HCl} = Hg(CN)^2 + HgCl^2 + H^2O$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 0,00365 g HCl) 0,0234 g normal zusammengesetzten Quecksilberoxycyanids: $[Hg(CN)^2 . HgO]$. Der Zusatz des Chlornatriums dient zur Überführung des gebildeten $HgCl^2$ in das neutral reagierende Doppelsalz $HgCl^2 + NaCl$.

Zur Bereitung einer Quecksilberoxycyanidlösung von 1 Proz. ex tempore löse man 5,8 g $HgCl^2$ und 5,4 g $Hg(CN)^2$ in einem 1 Liter-Kolben auf, verdünne diese Lösung auf etwa 800 ccm, füge dann unter fortwährendem Umschwenken allmählich 42,8 ccm Normal-Kalilauge zu und fülle das Ganze mit Wasser zu 1000 ccm auf.

Zur Gehaltsbestimmung der Quecksilberoxycyanidpastillen löse man eine Pastille (mit einem Sollgehalt von 1 g $Hg(CN)^2 . HgO$) durch Anreiben mit Wasser auf, bringe die Lösung in einen 100 ccm-Kolben und verdünne dieselbe mit Wasser zu 100 ccm (L). 50 ccm dieser Lösung (gleich $^1/_2$ Pastille) werden hierauf mit 1 bis 2 Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) und alsdann aus einer Bürette mit Normal- oder $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum Eintritt einer schwach nelkenroten Färbung versetzt. Hierdurch wird das Quecksilberoxyd und das in den Pastillen enthaltene Natriumbicarbonat neutralisiert. Hierauf fügt man 1 bis 2 g Jodkalium zu, so daß der anfänglich entstehende Niederschlag von HgJ^2 wieder in Lösung geht, und titriert alsdann, nach Verdünnung mit 100 bis 125 ccm Wasser, mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum erneuten Eintritt der blaß nelkenroten Färbung.

a) $$Hg(CN)^2 . HgO + 2\,HCl = [Hg(CN)^2 + HgCl^2] + H^2O,$$

b) $$[Hg(CN)^2 + HgCl^2] + 8\,KJ = 2\,K^2HgJ^4 + 2\,KCl + 2\,KCN,$$

c) $$2\,KCN + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,HCN.$$

Der nach Gleichung c) gebildete Cyanwasserstoff ist in obiger Verdünnung ohne Einfluß auf das Dimethylamidoazobenzol, so daß

$$\underset{(73)}{2\,HCl} = \underset{(252)}{2\,KCN} = Hg(CN)^2 = \underset{(468)}{[Hg(CN)^2 . HgO]}$$

entsprechen. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 0,00365 g HCl), welches zu der letzten, nach Zusatz von Jodkalium ausgeführten Titration verbraucht wird, entspricht somit 0,0126 g $Hg(CN)^2$ bzw. bei normaler Zusammensetzung des vorhanden gewesenen Quecksilberoxycyanids 0,0234 g $[Hg(CN)^2 . HgO]$.

Die normale Zusammensetzung des in der Pastille enthalten gewesenen Oxycyanids läßt sich weiter durch eine Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts feststellen.

Zu diesem Zwecke bestimme man das Quecksilber in 25 ccm obiger Lösung (L), = $^1/_4$ Pastille, wie unter Sublimatpastillen (I. anorg. Tl., S. 1047)

angegeben ist. Jedes ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, welches zur Bindung des ausgeschiedenen Quecksilbers verbraucht ist, entspricht 0,01 g Hg bzw. 0,0117 g [$Hg(CN)^2 . HgO$] (E. Rupp).

Als *Hydrargyrum-Zincum-cyanatum* wird ein quecksilberhaltiges Cyanzink von wechselndem Quecksilbergehalt bezeichnet, welches von Lister als Antiseptikum empfohlen ist. Dasselbe soll durch Eingießen einer Lösung von 25 Tln. Quecksilbercyanid und 13 Tln. reinem Cyankalium in 200 Tln. Wasser in eine Lösung von 28 Tln. Zinksulfat in 100 Tln. Wasser erhalten werden. Der gebildete Niederschlag soll dann zur Entfernung von Kaliumsulfat und löslichen Cyaniden mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgesogen, auf porösen Tonplatten gepreßt und bei mäßiger Wärme getrocknet werden.

Cyansilber: CN.Ag, scheidet sich als ein weißer, lichtbeständiger, käsiger Niederschlag aus, wenn zu einer Silbersalzlösung Blausäure oder die Lösung eines Cyanids gesetzt wird. In Wasser und in verdünnter Salpetersäure ist dasselbe unlöslich, von Ammoniak und von Cyankaliumlösung, sowie beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 50 Proz. wird es dagegen leicht gelöst. Aus der Lösung des Cyansilbers in Cyankalium scheidet sich beim Verdunsten Kaliumsilbercyanür: $AgCN + KCN$, in farblosen, sechsseitigen Tafeln aus. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Cyankaliumlösung. Aus der Lösung des Kaliumsilbercyanürs scheidet der galvanische Strom metallisches Silber als zusammenhängende Masse ab — Anwendung zum Versilbern anderer Metalle —.

Durch anhaltendes Glühen geht das Cyansilber in metallisches Silber über. Auch das Cyansilber scheint sich von der Isocyanwasserstoffsäure: C≡N—H, abzuleiten (s. S. 811).

Goldcyanür: AuCN, entsteht als ein in Wasser unlösliches, gelbes, kristallinisches Pulver beim Eindampfen von Kaliumgoldcyanür: $AuCN + KCN$, mit Salzsäure. Letzteres Salz wird gebildet beim Lösen von Goldoxyd, Knallgold, Schwefelgold oder fein verteiltem Gold (bei Luftzutritt) in Cyankalium (s. I. anorg. Tl., S. 1125). Es bildet farblose, in Wasser lösliche Prismen.

Goldcyanid: $Au(CN)^3 + 3\,H^2O$ (?) (aus dem Kaliumgoldcyanid durch H^2SiF^6 darstellbar), bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Das Kaliumgoldcyanid: $Au(CN)^3 + KCN + H^2O$, bildet sich beim Vermischen von Goldchloridlösung mit einer Lösung von Cyankalium. Es bildet farblose, tafelförmige Kristalle. Eine wässerige Lösung desselben dient zur galvanischen Vergoldung.

Platincyanür: $Pt(CN)^2$, wird durch Erhitzen von Quecksilberplatincyanür als ein grünlichgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver erhalten. Das Kaliumplatincyanür: $Pt(CN)^2 + 2\,KCN + 3\,H^2O$, entsteht durch Lösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung, durch längeres Kochen von Platinchlorid mit Cyankaliumlösung, sowie beim Schmelzen von Platinschwamm mit Cyankalium. Es bildet lange Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte blau gefärbt erscheinen. Durch Umsetzungen können aus dem Kaliumplatincyanür andere Doppelcyanüre des Platins dargestellt werden, welche sich meist durch prächtige Fluoreszenzerscheinungen auszeichnen.

Baryum-Platincyanür: $Ba(CN)^2 + Pt(CN)^2 + 4\,H^2O$, welches durch Röntgenstrahlen in starke Fluoreszenz versetzt wird, bildet citronengelbe, monokline Prismen, die sich 1 : 33 in Wasser lösen. Zu dessen Darstellung wird die Lösung von 2 Tln. Platinchlorid-Chlorwasserstoff in 10 Tln. Wasser mit 3 Tln. Baryumcarbonat bis nahe zum Sieden erhitzt, hierauf Cyanwasser-

stoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat, und alsdann dieselbe heiß filtriert (Weselsky):

$$[PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O] + 4BaCO^3 + 4HCN = [Ba(CN)^2 + Pt(CN)^2] + 3BaCl^2 + 9H^2O + 4CO^2 + O.$$

Auch durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf eine bis zum Sieden erhitzte wässerige Lösung äquivalenter Mengen Platinchlorid-Chlorwasserstoff, Barythydrat und Cyanwasserstoff und Filtrieren der schließlich nahezu farblos gewordenen Lösung läßt sich Baryum-Platincyanür gewinnen (Bergsöe):

$$[PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O] + 5[Ba(OH)^2 + 8H^2O] + 4HCN + SO^2 = [Ba(CN)^2 + Pt(CN)^2] + 3BaCl^2 + BaSO^4 + 54H^2O.$$

Platincyanid: $Pt(CN)^4$, und Doppelcyanide desselben sind nicht bekannt. Eine Doppelverbindung des im freien Zustande nicht bekannten Platinsesquicyanids: $Pt^2(CN)^6$, wird gebildet beim Einleiten von Chlor in die konzentrierte Lösung des Kaliumplatincyanürs. Das Kaliumplatinsesquicyanid: $Pt^2(CN)^6 + 4KCN + 6H^2O$, bildet kupferrote Kristalle.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf konzentrierte, wässerige Lösungen der Cyanide. Das Chlorcyan: CNCl, welches durch Einwirkung von Chlor auf feuchtes Quecksilbercyanid, sowie auf wässerige Blausäure gebildet wird, ist eine stechend riechende, äußerst giftige Flüssigkeit, die bei $+15{,}5^0$ siedet und bei -5^0 erstarrt. Bei längerer Aufbewahrung geht das flüssige Chlorcyan in festes Chlorcyan: $(CN)^3Cl^3$, Cyanurchlorid oder Tricyanchlorid, über.

Bromcyan: CNBr, und Jodcyan: CNJ, entstehen bei der Einwirkung von Brom bzw. Jod auf Cyankalium oder Cyanquecksilber (s. S. 797 und 802) als farblose, stechend riechende, leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Nadeln.

Wirken Chlor- und Bromcyan auf ätherische Ammoniaklösung ein, so scheidet sich Chlorammonium bzw. Bromammonium aus, während Cyanamid: $CN.NH^2$ oder $C(NH)^2$, in Lösung bleibt und beim Verdunsten des Äthers sich in farblosen, bei 40^0 schmelzenden Kristallen abscheidet. Cyanamid entsteht auch durch Entschwefelung des Thioharnstoffs in wässeriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd. In wässeriger ammoniakalischer Lösung geht das Cyanamid, namentlich beim Eindampfen, durch Polymerisation in Dicyanamid, Param oder Cyanguanidin: $C^2H^4N^4$ oder $HN=C<^{NH^2}_{NH.CN}$, über, welches aus heißem Wasser in farblosen, bei 205^0 schmelzenden Blättchen kristallisiert (s. auch S. 796). Über das Cyanamidnatrium: $CN.NNa^2$, s. S. 799. Cyanamidbaryum: CN.NBa, und Cyanamidblei: CN.NPb, entstehen beim schwachen Glühen von Baryum- bzw. Bleicarbonat in einem Ammoniakstrom. Über Cyanamidcalcium: CN.NCa, s. S. 796.

Dicyandiamidin: $HN=C<^{NH^2}_{NH-CO-NH^2}$, Guanylharnstoff, entsteht beim Eindampfen von Dicyandiamid oder Cyanamid mit verdünnten Mineralsäuren, sowie beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz. Das freie Dicyandiamidin bildet eine leicht lösliche, stark alkalisch reagierende, kristallinische Masse. Dicyandiamidinsulfat: $2C^2H^6N^4O, H^2SO^4 + 2H^2O$, kristallisiert in langen, glänzenden Nadeln. Wird die Lösung dieses Salzes mit Kupfersulfat und Natronlauge gekocht, so tritt eine violette Färbung und beim Erkalten Abscheidung eines rosenrot gefärbten Niederschlags: $(C^2H^5N^4O)^2Cu + 2H^2O$, ein. Da Nickelsalze unter

bestimmten Bedingungen aus Dicyandiamidin eine unlösliche Verbindung: $(C^2H^5N^4O)^2Ni + 2H^2O$, liefern, so ist das Dicyandiamidinsulfat als Reagens zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Nickel empfohlen (H. Großmann, B. Schück). Die Nickelsalzlösung wird hierzu zunächst mit etwas Chlorammoniumlösung und alsdann mit Ammoniak im Überschuß versetzt, hierauf werden 2 bis 3 ccm Dicyandiamidinsulfatlösung von 10 Proz. und schließlich Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung zugefügt. Hierdurch entsteht sofort oder nach einiger Zeit ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Kobalt liefert keine derartige Verbindung.

Cyanide einwertiger Alkoholradikale.

(Nitrile, Isonitrile.)

Wie bereits S. 779 erwähnt, sind die beiden isomeren Modifikationen des Cyans: —C≡N und C≡N—, besonders in Verbindung mit einwertigen Alkoholradikalen (Alkylen) bekannt. Je nachdem sich diese Alkylcyanide von dem eigentlichen Cyan: —C≡N, oder von dem Isocyan: C≡N—, ableiten, bezeichnet man dieselben als Nitrile bzw. als Isonitrile (R = einwertiges Alkoholradikal):

C≡N	N≡C
|	|
R	R
Nitril	Isonitril.

I. Nitrile.

(Acidonitrile, Acidylnitrile, Säurenitrile, Alkylcyanide.)

Als Nitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradikalen, in welchen die Cyangruppe durch das Kohlenstoffatom direkt mit dem Kohlenstoffkern des betreffenden Alkoholradikals in Verbindung steht, z. B.:

C≡N	C≡N	C≡N
|	|	|
CH^3	C^2H^5	C^3H^7
Acetonitril	Propionitril	Butyronitril

Die Nitrile, welche auch als die zusammengesetzten Äther der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: H—C≡N, anzusprechen sind, finden sich in einigen Vertretern im animalischen Teer, *Oleum animale foetidum* (Weidel). Die Bildung derselben dürfte hier auf die Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren bei hoher Temperatur zurückzuführen sein. Nitrile treten auch auf bei der trockenen Destillation der eingedampften Melasseschlempe (siehe S. 796), bei der Oxydation des Ricinusöls mit starker Salpetersäure, der Oxydation des Leims und des Caseïns mit Chromsäure usw.

Für die Darstellung der Nitrile kommen besonders folgende Methoden in Betracht:

1. Durch die Destillation eines innigen Gemenges von Cyankalium und den Alkalisalzen der Alkylschwefelsäuren (Pelouze), z. B.:

$$KCN + K(C^2H^5)SO^4 = C^2H^5.CN + K^2SO^4$$

Äthylschwefels. Kal. Propionitril.

2. Durch Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradikale mit Cyankalium bei Gegenwart von etwas Alkohol von 90 Proz. auf 100° (Williamson, Henry), z. B.:

$$KCN + CH^3J = CH^3.CN + KJ$$

Jodmethyl Acetonitril.

3. Durch Erhitzen der Aldoxime (s. S. 336) mit Essigsäureanhydrid (Lach), z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldoxim}}{CH^3-CH=N.OH} + (CH^3-CO)^2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH^3-C\equiv N} + 2\,CH^3-CO.OH$$

4. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze einbasischer Säuren mit wasserentziehenden Agenzien, wie Phosphorsäureanhydrid usw. (Dumas), z. B.:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH^3-CO.ONH^4} = 2\,H^2O + \underset{\text{Acetonitril.}}{CH^3-CN}$$

Einesteils wegen dieser Bildungsweise, anderenteils wegen der leichten Rückverwandlung in die entsprechenden Säuren bzw. deren Salze (s. unten), bezeichnet man die Nitrile auch als Säurenitrile, Acidonitrile oder Acidylnitrile.

Die Nitrile sind farblose, in Wasser meist unlösliche, unzersetzt destillierbare, ätherartig riechende Flüssigkeiten. Durch Erhitzen mit Wasser verwandeln sie sich in die Ammoniumsalze der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + 2\,H^2O = \underset{\text{Ammoniumacetat.}}{CH^3-CO.ONH^4}$$

Eine ähnliche Umwandlung erleiden die Nitrile beim Kochen mit Kalilauge oder mit starken Mineralsäuren, indem im ersten Falle unter Ammoniakentwickelung das Kaliumsalz der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, im letzteren Falle neben Ammoniumsalz die Säure selbst im freien Zustande gebildet wird (Kolbe, Frankland), z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + KOH + H^2O = \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH^3-CO.OK} + NH^3$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + HCl + 2\,H^2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH^3-CO.OH} + NH^4Cl$$

Mit trockenem Chlorwasserstoff vereinigen sich die Nitrile, infolge ihres Charakters als schwache Basen, durch direkte Addition zu festen, kristallinischen Stoffen: Imidchloriden, z. B. $CH^3-C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, Acetimidchlorid. Noch leichter als HCl wird HBr und HJ von den Nitrilen addiert. Auch mit Brom (Br^2) findet eine ähnliche Vereinigung statt. Durch Einwirkung von Salzsäure bei Gegenwart von Alkoholen liefern die Nitrile Imidoäther (s. S. 632).

Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam oder Natrium in alkoholischer Lösung) führt die Nitrile in primäre Aminbasen über, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + 4\,H = \underset{\text{Äthylamin.}}{CH^3-CH^2.NH^2}$$

Hydroxylamin führt die Nitrile in die kristallinischen, sehr unbeständigen Amidoxime über, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH^3-CN} + NH^2.OH = \underset{\text{Acetamidoxim.}}{CH^3-C\begin{smallmatrix}\diagup NH^2\\ \diagdown N.OH\end{smallmatrix}}$$

Über das Verhalten der Nitrile gegen einbasische Säuren und deren Anhydride s. S. 634, gegen H^2S s. S. 632.

Formonitril: HCN, ist als Cyanwasserstoff bereits S. 782 besprochen.

Acetonitril: CH^3-CN (Methylcyanür), welches auch durch Einwirkung von Dimethylsulfat (s. S. 642) auf konzentrierte wässerige Cyan-

kaliumlösung bei 10 bis 30° dargestellt werden kann, findet sich in kleiner Menge im rohen Benzol (Vincent, Delachanal). Es ist eine farblose, in Wasser lösliche, angenehm riechende, mit violettem Licht brennende Flüssigkeit, welche bei 82° siedet und bei — 44° schmilzt.

Als Substitutionsprodukte des Acetonitrils: $CH^3—CN$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe: NO^2, und die übrigen beiden Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber bzw. ein Atom Quecksilber ersetzt sind: Knallsilber: $CAg^2(NO^2)—CN$; Knallquecksilber: $CHg(NO^2)-CN$, wurden von Kekulé die knallsauren Salze oder Fulminate aufgefaßt. Nach Steiner kommt der im freien Zustande kaum bekannten Knallsäure die Formel $\begin{matrix} C=N.OH \\ | \\ C=N.OH \end{matrix}$ zu; dieselbe würde hiernach als das Dioxim des Dicarbonyls: $OC=CO$, anzusehen sein. Nach Scholl und nach Nef ist die Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds: CO, von der Formel $C=N.OH$ (C zweiwertig).

Knallsilber: $C^2N^2O^2Ag^2$ (Silberfulminat), bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Stoß und durch Erhitzen über 100° heftig explodieren. Die Darstellung desselben entspricht der des Knallquecksilbers.

Knallquecksilber: $C^2N^2O^2Hg + {}^1/_2\,H^2O$ (Mercurifulminat), von Howard 1800 entdeckt, bildet weiße, seidenglänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heißem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche durch Stoß oder Schlag oder durch Erhitzen mit starkem Knall explodieren. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Nitromethannatrium: $CH^2Na.NO^2$, auf $HgCl^2$ in wässeriger Lösung. Um das Knallquecksilber darzustellen, löse man 1 Tl. Quecksilber in 12 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36 und füge hierzu 5,5 Tle. Alkohol von 90 Proz. Sobald in dem Gemische heftige Reaktion eintritt, füge man zur Mäßigung derselben allmählich noch 5,5 Tle. Alkohol von 90 Proz. zu. Die anfänglich eintretende, durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber bedingte Schwärzung verschwindet alsbald, und es scheiden sich sodann kristallinische Flocken von Knallquecksilber aus, welche nach dem vollständigen Erkalten der Mischung zu sammeln, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen oder aus heißem Wasser umzukristallisieren sind (Liebig).

Zur Darstellung größerer Mengen von Knallquecksilber löse man 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. ohne Anwendung von Wärme und füge diese auf etwa 70° abgekühlte Lösung allmählich zu 550 g Alkohol von 95 Proz., welche sich in einem etwa 5 Liter fassenden, mit einem weiten Glasrohr als Luftkühler versehenen Kolben befinden. Falls die Reaktion nicht unmittelbar beginnt, erwärme man den Kolbeninhalt gelinde auf dem Wasserbade, bis sich Bläschen zu entwickeln anfangen, und stelle ihn dann ins Freie. Ist die stürmische Reaktion beendet, so fügt man etwas Wasser zu und läßt zur vollständigen Abscheidung des Knallquecksilbers erkalten (E. Beckmann).

Bei der Bildung des Knallquecksilbers scheint unter obigen Bedingungen zunächst Acetaldehyd gebildet zu werden, der dann in Methylnitrolsäure: $CH\begin{matrix} <NO^2 \\ =N.OH \end{matrix}$, übergeht, welche sich schließlich mit dem Quecksilbernitrat zu Knallquecksilber umsetzt (H. Wieland). Methylalkohol liefert kein Knallquecksilber.

Ein Gemisch aus 2 Tln. Knallquecksilber, 1 Tl. Salpeter und einer entsprechenden Menge eines Bindemittels dient als Füllmasse der Zündhütchen.

Die den knallsauren Salzen entsprechende Knallsäure: $C^2N^2O^2H^2$ oder $CNOH$, ist, wie bereits erwähnt, im freien Zustande kaum bekannt; es

gelingt nicht, sie direkt aus ihren Salzen abzuscheiden, indem Schwefelwasserstoff daraus unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid Schwefelmetall und Schwefelcyanammonium, Chlorgas aber Chlormetall, Chlorpikrin (s. S. 169) und Chlorcyan erzeugt. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure wird aus dem Knallquecksilber, unter Entwickelung von CO^2 (aus primär gebildeter Ameisensäure), salzsaures Hydroxylamin gebildet (s. I. anorg. Tl., S. 308):

$$C^2N^2HgO^2 + 2HCl + 4H^2O = HgCl^2 + 2NH^2.OH + 2CH^2O^2.$$

Wird Knallsilber bei 0° mit Salzsäure von 25 Proz. behandelt, so läßt sich der Mischung durch Äther das leicht zersetzbare, stark giftige Formylchloridoxim: $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C=H.OH$, entziehen. Letzteres ist als eine Vereinigung der zunächst gebildeten, blausäureartig riechenden freien Knallsäure mit Chlorwasserstoff anzusehen; durch Silbernitrat wird es wieder in Knallsilber verwandelt.

Die knallsauren Salze sind sehr giftig.

Als Nitro-Cyanacetamid: $(NO^2)(CN)CH—CO.NH^2$, wird die einbasische, schwierig kristallisierende Fulminursäure: $C^3N^3O^3H^3$, aufgefaßt, deren Kaliumsalz: $C^3N^3O^3H^2K$, beim Kochen von Knallquecksilber mit wässeriger Chlorkaliumlösung gebildet wird.

Das Propionitril: $C^2H^5—CN$ (Äthylcyanür), siedet bei 98°; das Butyronitril: $C^3H^7—CN$ (Propylcyanür), bei 118°; das Isobutyronitril: $C^3H^7—CN$ (Isopropylcyanür), bei 107°; das Isovaleronitril: $C^4H^9—CN$ (Isobutylcyanür), bei 128°.

Das Crotonitril: $C^3H^5—CN$ (Allylcyanür), welches im rohen Allylsenföl (s. dort) vorkommt, ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 117 bis 118° siedet und bei 15° ein spez. Gew. von 0,835 besitzt.

Das Bernsteinsäurenitril: $C^2H^4(CN)^2$ (Äthylencyanid, s. S. 505), schmilzt bei 54° und siedet bei 266°.

Das Cyanoform: $CH(CN)^3$ oder $C(CN)^2=C=NH$, scheint eine Flüssigkeit von schwachem Säurecharakter zu sein, die vielleicht durch Polymerisation in eine gelbe bis orangerote Masse übergeht. Cyanoformnatrium: $CNa(CN)^3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die Natriumverbindung des Methylencyanids: $CH^2(CN)^2$; aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln kristallisierend. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung dieses Cyanoformnatriums mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Versetzen dieser Lösung mit absolutem Alkohol resultieren beim Verdunsten farblose, rechteckige, bei 219 bis 220° schmelzende Tafeln der Verbindung $CH(CN)^3 + C^2H^5.OH$ (Schmidtmann).

II. Isonitrile.

(Pseudonitrile, Carbylamine, Alkylisocyanide.)

Als Isonitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradikalen, in welchen die Cyangruppe durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoffkern des betreffenden Alkoholradikals in Verbindung steht[1]), z. B.:

$N=C$	$N=C$	$N=C$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH^3	C^2H^5	C^3H^5
Methylisocyanür	Äthylisocyanür	Propylisocyanür.

[1]) Nach Nef enthalten die Isonitrile ein zweiwertiges Kohlenstoffatom, z. B. $C=N—CH^3$.

Die Isonitrile, welche als die zusammengesetzten Äther der Isocyanwasserstoffsäure: H—N≡C, aufzufassen sind, werden dargestellt:

1. Durch Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradikale auf Cyansilber oder auf Cyanquecksilber (Gautier), z. B.:

$$CH^3J + CNAg = CH^3—NC + AgJ$$

Jodmethyl Cyansilber Methylisocyanür Jodsilber.

2. Beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilösung (A. W. Hofmann), z. B.:

$$C^2H^5.NH^2 + CHCl^3 + 3KOH = C^2H^5—NC + 3KCl + 3H^2O$$

Äthylamin Chloroform Äthylisocyanür.

In geringer Menge entstehen die Isonitrile auch bei der Darstellung der Nitrile aus alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium und aus Jodalkyl und Cyankalium (s. S. 807).

Die Isonitrile sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten von höchst unangenehmem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. In Wasser sind sie nur schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Äther. Nach A. Gautier und Etard kommen geringe Mengen von Isonitrilen in den Produkten der Fäulnis der Eiweißstoffe vor.

Während in den Nitrilen der Stickstoff leicht in Gestalt von Ammoniak abgeschieden werden kann, der Kohlenstoff der Cyangruppe aber fest mit dem des betreffenden Alkoholradikals verbunden bleibt, wird bei den Umsetzungen der Isonitrile das Kohlenstoffatom der Cyangruppe leicht abgespalten, während der Stickstoff mit dem betreffenden Alkoholradikal verbunden bleibt.

Gegen ätzende Alkalien verhalten sich die Isonitrile ziemlich beständig, dagegen werden sie durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Ameisensäure und eine Aminbase gespalten, z. B.:

$$CH^3—NC + 2H^2O = H—CO.OH + CH^3—NH^2$$

Methylisocyanür Ameisensäure Methylamin.

Dieselbe Zersetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Isonitrile mit Wasser auf etwa 180°. HCl liefert in ätherischer Lösung mit den Isonitrilen ein kristallinisches Additionsprodukt; HgO führt dieselben in Isocyansäureäther: $R^1N=CO$ (s. dort), über.

Die Isonitrile zeigen Neigung zur Polymerisation. Durch Erhitzen auf 250° erleiden sie eine molekulare Umlagerung zu Nitrilen.

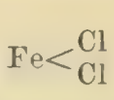
Das Methylisocyanür: $CH^3.NC$ (Methylcarbylamin), welches nach Calmels im Gifte der Kröte[1]) enthalten sein soll, siedet bei 59°; das Äthylisocyanür: $C^2H^5.NC$ (Äthylcarbylamin), bei 79°; das Isoamylisocyanür: $C^5H^{11}.NC$ (Isoamylcarbylamin), bei 137°.

Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen.

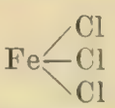
Als Ferro- bzw. als Ferricyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl eigentümlicher Doppelcyanide, welche den Atomkomplex $Fe(CN)^6$ = Cfy enthalten. Da bei den Umsetzungen, welche diese Verbindungen erleiden, die Gruppe $Fe(CN)^6$ als komplexes Anion stets intakt bleibt,

[1]) Nach E. Faust sind in der Haut der Kröte zwei giftig wirkende Stoffe, das Bufonin: $C^{34}H^{54}O^2$, in feinen, bei 152° schmelzenden Nadeln kristallisierend, und das amorphe, sauer reagierende Bufotalin: $C^{34}H^{46}O^{10}$, enthalten. Das Bufonin zeigt in den Reaktionen Ähnlichkeit mit dem Cholesterin (s. S. 741); das Bufotalin wirkt digitalisartig.

in diesen Doppelcyaniden das Eisen daher nicht nach den gewöhnlichen analytischen Verfahren nachweisbar ist — es wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure, noch durch Schwefelalkalien gefällt —, so betrachtete man das Anion $Fe(CN)^6$ als ein Radikal. Tritt dieses Anion vierwertig auf, so bezeichnet man dasselbe als Ferrocyan, fungiert dasselbe dagegen nur als dreiwertiger Atomkomplex, so führt es den Namen Ferricyan. Die Basis der Ferrocyanide und Ferricyanide bilden je das Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6$, und das Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$, bzw. die diesen Kaliumsalzen entsprechenden Wasserstoffverbindungen, der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, und der Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$. Die nähere Konstitution dieser Verbindungen und die scheinbare Verschiedenheit in der Wertigkeit der von denselben gelieferten komplexen Anionen: $Fe(CN)^6$, läßt sich leicht aus der Wertigkeit des Eisens erklären. Wie im I. anorg. Tl., S. 798, erörtert wurde, tritt das Eisen im Sinne der Ionentheorie in den Ferroverbindungen zweiwertig, in den Ferriverbindungen dreiwertig auf, z. B.:

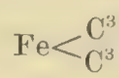


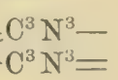
Ferrochlorid
$FeCl^2$



Ferrichlorid
$FeCl^3$.

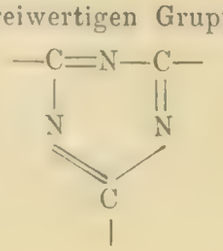
Wird in dem Ferrochlorid jedes Atom Chlor durch die dreiwertige Gruppe C^3N^3 [1]) (Tricyan- oder Prussiankern) ersetzt, so resultiert der Atomkomplex $Fe(CN)^6$ als vierwertige Gruppe, findet dagegen in dem Ferrichlorid der Ersatz der Chloratome durch die dreiwertige Gruppe C^3N^3 statt, so entsteht der dreiwertige Atomkomplex $Fe(CN)^6$:





Die Ferro- und die Ferricyanverbindungen sind direkt nicht giftig. Die Ferro- und Ferricyanide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich, die der Erdmetalle und der Schwermetalle dagegen unlöslich. Die in Wasser löslichen Ferrocyanide besitzen im kristallisierten Zustande eine gelbe, die entsprechenden Ferricyanide eine rubinrote Farbe. Erstere liefern gelb gefärbte, vierwertige Anionen $Fe(CN)^{6''''}$, letztere rotgelb gefärbte, dreiwertige Anionen $Fe(CN)^{6'''}$. Kalihydrat führt die unlöslichen Ferrocyanide in lösliches Ferrocyankalium über, indem das mit dem Ferrocyan verbundene Metall als Hydroxyd abgeschieden oder durch das überschüssige Alkali gelöst wird. Die unlöslichen Ferricyanide liefern bei

[1]) Die Konstitution dieser dreiwertigen Gruppe ist wahrscheinlich die folgende:



analoger Behandlung meist ein Gemisch aus Ferri- und Ferrocyankalium.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Ferro- und Ferricyanide in der Wärme vollständig unter Entwickelung von Kohlenoxyd. Chlor, Brom und andere Oxydationsmittel führen die Ferrocyanide in Ferricyanide über. Salpetersäure und salpetrige Säure führen die Ferro- und Ferricyanide zunächst in Nitroprusside (s. unten) über und bewirken bei längerer Einwirkung schließlich tiefer greifende Zersetzungen. Starke Salzsäure scheidet aus den Ferro- und Ferricyaniden Ferro- bzw. Ferricyanwasserstoff (s. unten) aus.

I. Ferrocyanide.

Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$.

Molekulargewicht: 422,3 (*422,6 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 37,05; Fe: 13,23; CN: 36,93; H^2O: 12,79.)

Syn.: *Kalium ferrocyanatum, Ferro-kalium-cyanatum, Kalium borussicum,* gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür.

Geschichtliches. Das Ferrocyankalium ist im unreinen Zustande von Dippel (1710), im reinen Zustande von Macquer (1750) zuerst dargestellt.

Das Ferrocyankalium verdankt seinen Namen „gelbes Blutlaugensalz“ dem Umstande, daß es früher durch Erhitzen von getrocknetem Blut mit Pottasche bereitet wurde. Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Cyankaliumlösung mit Eisensulfür, Eisenoxydulhydrat, Eisenoxydulcarbonat und sogar mit fein verteiltem metallischem Eisen.

Darstellung. Die fabrikmäßige Darstellung des Blutlaugensalzes geschah früher nur durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder der daraus bereiteten Kohle mit Pottasche, unter Zusatz von Eisen, bei Abschluß der Luft. Gegenwärtig werden auch sehr beträchtliche Mengen von Ferrocyankalium direkt aus technischem Cyankalium und aus der Lamingschen Gasreinigungsmasse dargestellt (s. unten). Nach dem älteren Verfahren trocknete man zunächst die stickstoffhaltigen Rohmaterialien, wie Horn, Haare, Abfälle von Leder, Wolle, seltener Blut, in Darrkammern bis zur beginnenden Zersetzung, oder man verkohlte dieselben in gußeisernen Kesseln, wobei schon ein Teil des Stickstoffs als Ammoniak und Ammoniumcarbonat entwich, die durch geeignete Vorrichtungen zu besonderer Verarbeitung aufgefangen wurden. Das weitere Zusammenschmelzen der Rohmaterialien geschah entweder in geschlossenen eisernen Gefäßen (Muffeln oder Birnen), oder im offenen Flammenofenfeuer. Das Mengenverhältnis zwischen Pottasche, Eisen und stickstoffhaltiger Substanz war je nach dem Stickstoffgehalt der letzteren ein sehr verschiedenes. Meist trug man die stickstoffhaltige Substanz im Verein mit dem Eisen allmählich in die glühende, im Überschuß angewendete, geschmolzene Pottasche ein und regelte hierdurch einesteils die sehr lebhafte Reaktion, anderenteils verhütete man das Übersteigen der Schmelze. War die Masse vollkommen gemischt und vollständig geschmolzen, so wurde sie ausgeschöpft, nach dem Erkalten zerkleinert und alsdann mit heißem Wasser extrahiert. Die ausgelaugten kohlehaltigen Rückstände, die Schwärze oder der Satz, dienten als Entfärbungsmittel für Ozokerit,

Paraffinöl usw. Das durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf die Pottasche gebildete, in der Schmelze als wesentlicher Bestandteil vorhandene Cyankalium:

$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO,$$

setzte sich bei diesem Auslaugungsprozeß mit dem Schwefeleisen, welches durch gemeinsame Einwirkung von Kohle und Eisen auf die schwefelsauren Salze der Pottasche und die Schwefelverbindungen der stickstoffhaltigen Rohstoffe gebildet war, zu Ferrocyankalium um:

$$6KCN + FeS = K^2S + K^4Fe(CN)^6.$$

Die Rohschmelze selbst enthält noch kein Ferrocyankalium, sondern als wesentlichsten Bestandteil nur Cyankalium neben kleineren oder größeren Mengen von Schwefelcyankalium, cyansaurem Kalium, Schwefelkalium, Schwefeleisen, Kaliumeisensulfuret, unveränderter Pottasche und deren Verunreinigungen. Die durch Extrahieren der Schmelze gewonnene Lauge, „die Blutlauge", welche durch gelöstes Eisenkaliumsulfuret: $K^2S + FeS$, meist grün bis schwarzgrün gefärbt war, lieferte nach dem Klären, Eindampfen und Kristallisieren zunächst das „Rohsalz", welches alsdann durch Umkristallisieren und langsames Erkaltenlassen der heißen Lösungen in das „Reinsalz" des Handels übergeführt wurde.

Die im Überschuß angewendete und infolgedessen unveränderte Pottasche verblieb in den letzten Mutterlaugen. Dieselben wurden zur Trockne verdampft, und der Rückstand „Blaukali" wurde zu neuen Schmelzen verwendet.

Da bei Anwendung von möglichst schwefelfreien Rohmaterialien die Ausbeute an Cyankalium unter obigen Bedingungen wesentlich erhöht wird, so wendet man gegenwärtig zur Blutlaugensalzdarstellung meist möglichst gereinigte Pottasche an, schmilzt diese ohne Eisenzusatz mit den stickstoffhaltigen Rohstoffen zusammen und digeriert schließlich die durch Extrahieren der Schmelze erhaltene Lauge mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul oder Eisenoxydulcarbonat:

$$6KCN + FeCO^3 = K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3.$$

Zur Darstellung von Ferrocyankalium dient gegenwärtig auch das technische Cyankalium (s. S. 796), dessen Lösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul oder Ferrocarbonat erwärmt wird. Ferner dient hierzu auch die erschöpfte Lamingsche Gasreinigungsmasse (s. S. 149), welche neben Schwefel, Rhodanammonium und anderen Ammoniumverbindungen auch Berlinerblau enthält. Diese Massen werden zunächst durch Ausziehen mit Wasser von löslichen Ammoniaksalzen und hierauf durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit. Alsdann erwärmt man dieselben mit Kalk zur Zersetzung der nicht löslichen Ammonverbindungen und Überführung des Berlinerblaus in lösliches Ferrocyancalcium. Die schließlich durch Auslaugen erzielte Ferrocyancalciumlösung wird entweder direkt auf Berlinerblau (durch Fällung mit Eisensalzen) oder auf Ferrocyankalium verarbeitet. Im letzteren Falle führt man das Ferrocyancalcium durch Eindampfen mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium zunächst in die schwer lösliche, leicht auswaschbare Verbindung $CaK^2Fe(CN)^6$ über und verwandelt letztere schließlich durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in $K^4Fe(CN)^6$ (Kunheim).

Kleine Mengen von Ferrocyankalium werden (infolge des Stickstoffgehaltes der Steinkohle) auch als Nebenprodukt bei der Darstellung der Pottasche nach dem Leblancschen Verfahren gewonnen.

Eigenschaften. Das Ferrocyankalium bildet große, citronengelbe bis orangefarbene, luftbeständige Oktaeder des quadratischen

Systems mit stark ausgebildeter basischer Endfläche. Nach Wyrubow setzen sich die Kristalle des Ferrocyankaliums nur aus dünnen Lamellen des monoklinen Systems zusammen. Die Kristalle sind sehr weich und besitzen ausgezeichnete Spaltbarkeit. Das spez. Gew. derselben beträgt 1,86. Das kristallisierte Salz enthält drei Moleküle Kristallwasser, welches es bei 100° vollständig verliert; es zerfällt dabei zu einem weißen Pulver. Bei stärkerem Erhitzen wird es unter Bildung von Cyankalium zersetzt (s. S. 795). Das kristallisierte Salz löst sich in 4 Tln. Wasser von 15° und in 2 Tln. von 100° zu einer gelben, salzig schmeckenden, direkt nicht giftig wirkenden (s. S. 785), neutralen Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe nicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Sonnenlicht, erleidet die wässerige Lösung des Ferrocyankaliums allmählich eine Zersetzung.

Stärkere Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Ferrocyankaliums Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, ab; beim Erhitzen entwickelt sich Blausäure (s. S. 787). Auch stark verdünnte anorganische und organische Säuren, ja sogar CO^2 und H^2S (nicht dagegen bei Gegenwart von Natriumbicarbonat, s. S. 786) machen aus siedender Blutlaugensalzlösung Cyanwasserstoff frei.

Der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, bildet farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende, blätterige Kristalle, welche in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther löslich sind. Derselbe ist eine schwache vierbasische Säure. An der Luft und beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung zersetzt er sich leicht unter Blaufärbung und Entwickelung von Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung des Ferrocyanwasserstoffs versetze man bei Luftabschluß eine kalte, wässerige Ferrocyankaliumlösung (1 : 5) mit starker Salzsäure und schüttele die Mischung zur Vermehrung der Abscheidung mit Äther.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme das Ferrocyankalium vollständig unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisen-, Kalium- und Ammoniumsulfat:

$$K^4Fe(CN)^6 + 6\,H^2SO^4 + 6\,H^2O = 6\,CO + FeSO^4 + 2\,K^2SO^4 + 3\,(NH^4)^2SO^4.$$

Durch Erwärmen mit Ammoniumpersulfat, bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade wird Ferrocyankalium in wässeriger Lösung vollständig in Ferrisulfat übergeführt.

Mäßig konzentrierte Salpetersäure führt das Ferrocyankalium in Nitroprussidkalium über (s. unten); konzentrierte Salpetersäure bewirkt, besonders in der Wärme, vollständige Zersetzung unter Entwickelung von Cyan und Stickstoff, sowie Bildung von Oxalsäure usw.

Salpetrige Säure verwandelt das Ferrocyankalium in verdünnter, essigsaurer Lösung in Ferricyankalium. Da diese Umsetzung sich durch das Auftreten einer mehr oder minder intensiven Gelbfärbung bemerkbar macht, so ist diese, nicht gerade empfindliche Reaktion auch zum Nachweise von salpetriger Säure empfohlen.

Chlor und Brom führen das Ferrocyankalium in Ferricyankalium (s. dort) über. Dieselbe Umwandlung bewirken auch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Braunstein, Chromsäure und andere

Oxydationsmittel. Jod bewirkt diese Umwandlung nur teilweise; sie wird zu einer vollständigen bei Gegenwart von Kalium-Natriumtartrat (s. S. 817). Bei anhaltender Einwirkung von Chlor oder von Brom, namentlich in der Wärme, entsteht Berlinergrün: $Fe^3(CN)^8$, als ein grünes, leicht in Berlinerblau übergehendes Pulver.

Mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle liefert die Lösung des Ferrocyankaliums in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge, indem hierbei die vier Atome Kalium entweder ganz oder teilweise durch jene Metalle ersetzt werden. Auch die Salze des Cers, Thoriums, Zirkoniums und Yttriums werden durch Ferrocyankaliumlösung, nicht dagegen durch Ferricyankaliumlösung gefällt. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Eisensalze: Wird seine wässerige Lösung bei Luftabschluß mit einer ferrisalzfreien Eisenoxydulsalzlösung versetzt, so entstehen weiße Niederschläge von Kaliumferroeisencyanür und Ferroeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$ und $Fe^2[Fe(CN)^6]$, welche sich jedoch bei Luftzutritt beide schnell durch Oxydation blau färben. Eine Verbindung von ersterer Zusammensetzung bildet sich auch bei der Darstellung der Blausäure (s. S. 787). Beide Verbindungen sind jedoch nicht identisch, da sich der Rückstand von der Blausäuredarstellung an der Luft nur unvollständig und sehr langsam, vollständig aber durch H^2O^2 zu Williamsons Violett oxydiert, einer in Wasser und Oxalsäure unlöslichen Verbindung, die wahrscheinlich polymer mit dem löslichen Berlinerblau ist (K. A. Hofmann). Eisenoxydsalze bewirken in der Lösung des Ferrocyankaliums sofort einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau (s. dort).

Anwendung. Das Ferrocyankalium findet Verwendung zur Herstellung des Cyanwasserstoffs, des Berlinerblaus, des Cyankaliums, des Ferricyankaliums, sowie der meisten anderen Ferrocyanverbindungen. Auch zur oberflächlichen Umwandlung von Eisen in Stahl (Härtungspulver), sowie zur Herstellung des weißen Schießpulvers (28 Tle. $K^4Fe(CN)^6$, 23 Tle. Zucker, 49 Tle. $KClO^3$) wird dasselbe benutzt. In der analytischen Chemie dient es in möglichst frisch bereiteter Lösung als empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze.

Prüfung. Das Ferrocyankalium gelange nur in wohlausgebildeten, rein gelben oder orangegelben Kristallen zur Anwendung. Dasselbe enthalte nur Spuren von Kaliumsulfat; es sei frei von Cyankalium, Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat, sowie von Chlorkalium.

Die wässerige Lösung (1 : 10) reagiere neutral, brause nicht auf Zusatz einer verdünnten Mineralsäure auf und zeige hiernach auch keinen bittermandelölartigen Geruch: Cyankalium, Kaliumcarbonat —; Chlorbaryum rufe in der 1 : 100 bereiteten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung keine, oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr schwache Trübung hervor: Kaliumsulfat —. Über die Prüfung auf Chlorkalium siehe Prüfung des Ferricyankaliums.

Um Ferrocyankalium in einer Lösung maßanalytisch zu bestimmen, füge man der stark verdünnten (etwa 1 : 1000), mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit unter Umrühren so lange Chamäleonlösung

zu, bis die rein gelbe Farbe in eine rotgelbe übergegangen ist. Der Wirkungswert der Chamäleonlösung ist vorher gegen reines Blutlaugensalz festzustellen. Zur besseren Markierung der Endreaktion kann man der Lösung auch eine Spur eines Eisenoxydsalzes zusetzen und dann titrieren, bis die blaugrüne Farbe in Rotgelb übergegangen ist (De Haën).

Zur jodometrischen Bestimmung versetze man die neutrale Lösung von 0,3 bis 0,5 g des Untersuchungsmaterials in 50 ccm Wasser mit 5 bis 6 g Kaliumnatriumtartrat, füge ein genau abgemessenes überschüssiges Quantum $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (20 bis 25 ccm) zu, lasse das Gemisch eine Stunde lang stehen und titriere schließlich den Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, zurück (E. Rupp). Nach der Gleichung:

$$\underset{(422{,}3)}{[K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O]} + \underset{(127)}{J} = KJ + K^3Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (= 0,0127 g J) 0,04223 g $[K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O]$.

Spez. Gew. wässeriger Ferrocyankaliumlösung bei 15° (Schiff):

Proz. $K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$:	3	6	9	12	15	18
Spez. Gew.	1,0175	1,0356	1,0542	1,0734	1,0932	1,1136.

Ferrocyannatrium: $Na^4Fe(CN)^6 + 10\,H^2O$, und Ferrocyanammonium: $(NH^4)^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$, welche durch Neutralisation von Ferrocyanwasserstoffsäure oder durch Erwärmen von Berlinerblau mit Natronlauge bzw. Ammoniakflüssigkeit entstehen, bilden gelbe, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Ferrocyanbaryum: $Ba^2Fe(CN)^6 + 6\,H^2O$, kristallisiert in kleinen, vierseitigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Die Darstellung desselben entspricht der des Natriumsalzes. Ferrocyanbaryum-Kalium: $BaK^2Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$ ($5\,H^2O$), entsteht beim Vermischen der konzentrierten Lösungen von Chlorbaryum und Ferrocyankalium. Es bildet gelbliche, glänzende, schwer lösliche Kristalle.

Den beiden Baryumferrocyaniden entsprechen auch je zwei Calcium-, Strontium- und Magnesiumferrocyanide, welche jenen in ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise gleichen. In Wasser sind die Verbindungen $Ca^2Fe(CN)^6 + 12\,H^2O$; $Sr^2Fe(CN)^6 + 15\,H^2O$ ($8\,H^2O$); $Mg^2Fe(CN)^6 + H^2O$ leicht löslich, wogegen die kaliumhaltigen Verbindungen $CaK^2Fe(CN)^6$; $SrK^2Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$; $MgK^2Fe(CN)^6$ in Wasser schwer löslich sind.

Die Ferrocyanide der meisten anderen Metalle werden als unlösliche, zuweilen noch kaliumhaltige Niederschläge erhalten, wenn man Ferrocyankaliumlösung zu den betreffenden Metallsalzlösungen fügt.

Ferrocyanblei: $Pb^2Fe(CN)^6$, ist ein weißer, in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

Ferrocyanzink: $Zn^2Fe(CN)^6 + 3\,H^2O$.

Molekulargewicht: 396,7 (*396,8 O = 16*).

(In 100 Tln., Zn: 32,96; Fe: 14,09; CN: 39,33; H^2O: 13,62.)

Syn.: *Zincum ferrocyanatum, Zincum cyanatum cum ferro, Zincum borussicum, Zincum zooticum*, Zinkeisencyanür.

Darstellung. Eine Lösung von 6 Tln. Ferrocyankalium in 60 Tln. Wasser werde unter Umrühren in eine Auflösung von 8,5 Tln. Zinksulfat in

180 Tln. Wasser, welche mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Klärung versetzt ist, gegossen:

$$[K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O] + 2\,(ZnSO^4 + 7\,H^2O) = [Zn^2Fe(CN)^6 + 3\,H^2O] + 2\,K^2SO^4 + 14\,H^2O.$$

Ferrocyankalium (422,3) — (574,4) — Ferrocyanzink (396,7)

Der entstandene weiße Niederschlag werde, nach dem Absetzen, zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, keine Schwefelsäurereaktion mehr liefert, und schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet.

Bei der Fällung in salzsaurer und in neutraler Lösung resultiert ein kaliumhaltiges Ferrocyanzink.

Eigenschaften. Das Ferrocyanzink ist ein nicht giftiges, weißes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, welches in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslich ist. Beim Kochen mit etwas stärkeren Mineralsäuren liefert es Cyanwasserstoff. Von Kali- und Natronlauge wird es beim Erwärmen gelöst. Bei Luftzutritt geglüht, verwandelt sich das Ferrocyanzink in ein Gemisch von Zinkoxyd und Eisenoxyd, dem häufig etwas Kaliumcarbonat beigemengt ist, da es nur schwierig gelingt, das Präparat durch Auswaschen vollständig von Kaliumsalzen zu befreien.

Prüfung. Das Ferrocyanzink sei ein weißes Pulver, welches an verdünnte Salzsäure (1 : 10) und verdünnten Salmiakgeist (1 : 10) nichts abgibt. In Kali- oder Natronlauge löse es sich beim Erwärmen vollständig auf. Der salzsaure Auszug des Präparates liefere keine Blausäurereaktion (s. S. 783 u. f.), auch werde er durch Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Das Ferrocyanzink ist stets auch dann zu dispensieren, wenn nur *Zincum cyanatum*, *Zincum hydrocyanatum*, *Zincum zooticum*, *Zincum borussicum* verordnet wird, es sei denn, daß ausdrücklich die Angabe „*sine ferro*“ beigefügt ist. Nur in letzterem Falle ist das giftige Cyanzink: $Zn(CN)^2$, arzneilich zu verabfolgen (s. S. 799).

Ferrocyancadmium ist ein weißer, Ferrocyannickel ein grünlicher, Ferrocyankobalt ein rotvioletter Niederschlag.

Ferrocyaneisen: $Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + x\,H^2O$ oder $Fe^7(CN)^{18} + x\,H^2O$.

Syn.: *Ferrum cyanatum*, *Ferrum borussicum*, *Ferrum zooticum*, Ferrieisencyanür, Ferriferrocyanid, Berlinerblau.

Mit dem Namen „Berlinerblau“ faßt man häufig alle blauen Farbstoffe zusammen, die aus Ferro- und Ferricyankalium durch Wechselzersetzung mit Eisensalzen erhalten werden. Berlinerblau im engeren Sinne ist jedoch nur die Eisenoxydverbindung des Ferrocyans, der im reinen Zustande obige Formel zukommt.

Geschichtliches. Das Berlinerblau ist die am längsten bekannte Cyanverbindung. Es wurde durch Zufall (etwa 1704) von Diesbach und Dippel entdeckt, als ersterer Cochenillelack mittels eines Kalis bereiten wollte, welches zuvor von Dippel zur Reinigung des nach ihm benannten Tieröls verwendet worden war. Die Methode der Darstellung veröffentlichte jedoch erst Woodward i. J. 1724.

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man das Berlinerblau, wenn man eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff zu einer Lösung von Eisenchlorid setzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zu einer etwas im Überschuß befindlichen Eisenchloridlösung:

$$3\,[K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O] + 4\,FeCl^3 = \{Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + x\,H^2O\} + 12\,KCl$$

Ferrocyankalium Eisenchlorid Berlinerblau Chlorkalium.

Das auf letztere Weise gebildete Berlinerblau ist stets kalihaltig, jedoch läßt es sich durch anhaltendes Auswaschen mit salzsäurehaltigem, heißem Wasser auch in die reine Verbindung überführen. Zur Darstellung des Berlinerblaus gieße man unter Umrühren eine Lösung von 10 Tln. Ferrocyankalium in 100 Tln. Wasser in ein Gemisch aus 18 Tln. offizineller Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282, 6 Tln. Salzsäure von 25 Proz. und 120 Tln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der voluminöse blaue Niederschlag sorgfältig durch Dekantieren, und zwar zunächst mit salzsäurehaltigem, schließlich mit reinem, heißem Wasser ausgewaschen. Da der Niederschlag beim Trocknen fest an dem Filter haftet, so löse man ihn nach dem Abtropfen noch feucht davon ab und trockne ihn in einer Porzellanschale oder auf einer porösen Tonplatte.

Eigenschaften. Das Berlinerblau bildet ein tiefblaues, amorphes Pulver oder tiefblaue, fast schwarze Massen mit kupferfarbenem Glanz. Im lufttrockenen Zustande enthält es noch 20 bis 25 Proz. Wasser, welches unter teilweiser Zersetzung erst vollständig bei 250° entweicht. Nach sehr langem Trocknen über P^2O^5 entspricht das Berlinerblau der Formel $Fe^7(CN)^{18} + 10\,H^2O$. In Wasser, Alkohol, Äther und in verdünnten Säuren ist es unlöslich. Namentlich im frisch gefällten Zustande oder nach vorheriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure löst sich das Berlinerblau in wässeriger Oxalsäurelösung, sowie in Ammoniumtartrat- und in Seignettesalzlösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche bisweilen als Tinte Verwendung findet. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Blausäureentwickelung zu einer farblosen, kleisterartigen Masse, aus der durch Zusatz von Wasser wieder Berlinerblau gebildet wird. Ähnlich verhält sich auch konzentrierte Salzsäure bei mäßiger Wärme. Kali- oder Natronlauge zersetzt das Berlinerblau in Eisenhydroxyd und in Kalium- bzw. Natriumeisencyanür. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich allmählich in Eisenoxyd.

Das käufliche Berlinerblau — Hamburger-, Erlanger-, Diesbacherblau, Williamsons Blau, Mineralblau usw. — ist fast immer ein Gemisch aus verschiedenen Eisenferrocyaniden, denen nicht selten noch fremde Beimengungen, wie Tonerde, Kreide, Gips, Schwerspat usw., zugefügt werden. Zur Darstellung des käuflichen Berlinerblaues wendet man selten reines Eisenoxydsalz an, sondern benutzt zur Fällung der Blutlaugensalzlösung gewöhnlich nur Eisenvitriol, welcher mehr oder minder stark oxydhaltig ist. Der hierdurch gebildete hellblaue Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Berlinerblau und weißem Ferrokaliumeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$, besteht, wird alsdann behufs vollständiger Umwandlung in Berlinerblau mit lufthaltigem Wasser oder mit Chlorwasser gewaschen und schließlich zur Entfernung von Eisenoxyd und basischen Eisensalzen mit Salzsäure behandelt. An Stelle von Chlorwasser dient häufig auch Salpetersäure. Je nach den bei der Darstellung des Berlinerblaues in der Technik angewendeten Methoden resultiert dieser Farbstoff in verschiedenen Nuancen: mit Ultramarinton, mit Indigoton, mit Rotstich usw.

Die Darstellung des käuflichen Berlinerblaues geschieht häufig auch in der Weise, daß man Blutlaugensalzlösung mit oxydfreiem Eisenvitriol heiß fällt, den entstandenen weißen Niederschlag von Ferrokaliumeisencyanür rasch auswäscht und ihn dann mit Chlor oder Salpetersäure oder auch Eisenchlorid so weit oxydiert, bis er eine rein blaue Farbe angenommen hat: basisches Berlinerblau.

Die reinsten Sorten des Berlinerblaues pflegen als „Pariser Blau“ bezeichnet zu werden.

Das Berlinerblau findet Anwendung als Malerfarbe, ferner im Zeug- und Tapetendruck, sowie zum Färben von Wolle, Baumwolle und Seide. Für letztere Zwecke pflegt man den Farbstoff meist direkt auf der Faser zu erzeugen, indem man entweder die zu färbenden Stoffe mit Eisenoxydsalzlösung imprägniert und sie alsdann durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Blutlaugensalzlösung hindurchzieht, oder indem man die Faser mit Ferrocyanwasserstoffsäure tränkt und sie alsdann der Einwirkung der Luft aussetzt, wodurch Blausäure entweicht und Berlinerblau sich abscheidet.

Zur Erkennung des Berlinerblaues und der damit gefärbten Gegenstände dient das Verhalten gegen Natronlauge. Versetzt man damit den betreffenden blauen Farbstoff, so verschwindet die Blaufärbung, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder zu erscheinen. Unterwirft man ferner das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) der Destillation, so läßt sich in dem Destillat leicht Blausäure nach den auf S. 783 u. f. angegebenen Reaktionen nachweisen.

Prüfung. Um das Berlinerblau auf fremde Beimengungen zu prüfen, äschere man 1 bis 2 g davon durch anhaltendes schwaches Glühen in einem offenen Tiegel vollständig ein (s. S. 257), zerreibe den kohlefreien Rückstand und koche ihn alsdann mit Salzsäure: unter schwachem Aufbrausen resultiere eine vollständige Lösung: Schwerspat, Kieselsäure usw. —. Bei zu starkem Glühen des Berlinerblaues löst sich das zurückbleibende Eisenoxyd nur sehr langsam auf. Nachdem die so erzielte Lösung mit etwas Salpetersäure gekocht ist, teile man dieselbe in zwei Teile, versetze den einen mit überschüssigem Salmiakgeist, den anderen mit überschüssiger Natronlauge und filtriere. Das ammoniakalische Filtrat sei ungefärbt: Kupfer —, und erleide auf Zusatz von Ammoniumcarbonat keine Trübung: alkalische Erden —. Das durch die Fällung mit Natronlauge erhaltene alkalische Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff: Blei, Zink —, noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ammoniumcarbonatlösung getrübt: Tonerde —.

Kaliumferrocyaneisen: $K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + x\,H^2O$.

Lösliches Berlinerblau, Kaliumferrieisencyanür, Kaliumferriferrocyanid.

Das in Wasser lösliche Berlinerblau wird gebildet, wenn man die Lösungen von 2 Mol. Ferrocyankalium und von 2 Mol. Eisenchlorid vermischt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2\,[K^4Fe(CN)^6 + 3\,H^2O]} + 2\,FeCl^3 = \underset{\text{Kaliumferrocyaneisen.}}{\{K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + x\,H^2O\}} + 6\,KCl$$

Zur Darstellung des löslichen Berlinerblaues gieße man unter Umrühren eine Lösung von 10 Tln. Ferrocyankalium in 100 Tln. Wasser in ein Gemisch von $8^1/_2$ Tln. offizineller Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282 und 100 Tln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand ist hierauf zur vollständigen Entfernung von noch anhaftendem Blutlaugensalz in Wasser zu lösen, durch Zusatz von etwas Alkohol wieder zu fällen und schließlich nach dem Abtropfen bei mäßiger Wärme zu trocknen.

Dies auf obige Art dargestellte lösliche Berlinerblau ist identisch mit dem „löslichen Turnbulls Blau“, welches durch Einwirkung von etwas weniger als 1 Mol. Ferrosulfat auf 1 Mol. Ferricyankalium gebildet wird (K. A. Hofmann).

Eigenschaften. Das lösliche Berlinerblau bildet ein tiefblaues Pulver oder blauviolett gefärbte, amorphe Massen. In reinem Wasser löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe; in Salzlösungen und in Alkohol, selbst auch in verdünntem, ist es unlöslich. Beim Kochen trübt sich die blaue wässerige Lösung unter Abscheidung eines braunen Bodensatzes. Durch Trocknen bei 100 bis 110° verliert das Präparat seine Löslichkeit in Wasser. Nach sehr langem Trocknen über P^2O^5 entspricht das lösliche Berlinerblau der Formel: $K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + 3^1/_2 H^2O$.

Die meisten Metallsalze scheiden aus der Lösung des Berlinerblaues unlösliche Niederschläge ab. Eisenoxydulsalzlösung und Eisenoxydsalzlösung verwandeln es in gewöhnliches, in Wasser unlösliches Berlinerblau.

Das lösliche Berlinerblau findet eine beschränkte Anwendung zur Herstellung blauer Tinte.

Ferrocyanmangan: $Mn^2Fe(CN)^6 + 7 H^2O$, ist ein braunes, Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6 + 10 H^2O$ (Hatchettbraun), ein rotbraunes Pulver; Mercuro- und Mercuriferrocyan bilden weiße Pulver; Ferrocyansilber: $Ag^4Fe(CN)^6 + H^2O$, ist ein weißer, in Ammoniak und in kochender Schwefelsäure (Wasser und Schwefelsäure zu gleichen Teilen) löslicher, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

II. Ferricyanverbindungen.

Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$.

Molekulargewicht: 329,2 (*329,41 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 35,62; Fe: 16,98; CN: 47,40.)

Syn.: *Kalium ferricyanatum, Ferri-kalium cyanatum*, rotes Blutlaugensalz, Gmelinsches Salz, Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid.

Geschichtliches. Das Ferricyankalium ist von L. Gmelin im Jahre 1822 entdeckt. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Ferrocyankaliums (s. S. 815).

Darstellung. In eine 1:6 verdünnte, kalte, wässerige Lösung von Ferrocyankalium trage man tropfenweise so viel Brom ein, bis eine zuvor mit Wasser stark verdünnte Probe der Flüssigkeit durch Eisenchloridlösung nicht mehr blau, sondern nur braun gefärbt wird:

$$K^4Fe(CN)^6 + Br = K^3Fe(CN)^6 + KBr$$

Ferrocyankalium Brom Ferricyankalium Bromkalium.

Ein beträchtlicher Überschuß an Brom ist möglichst zu vermeiden. Die so erzielte Lösung werde alsdann mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht, hierauf rasch bis zur Kristallisation eingedampft und die anschießenden rubinroten Kristalle gesammelt. Das gebildete Bromkalium bleibt in der Mutterlauge.

Auch durch einstündiges Erwärmen einer Lösung von 50 g Ferrocyankalium in 750 ccm Wasser mit einer Lösung von 7 g $KMnO^4$ in 250 ccm Wasser im Wasserbade läßt sich Ferricyankalium darstellen. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats ist die Lösung zur Kristallisation einzudampfen (Karslake).

Behufs technischer Gewinnung des Ferricyankaliums leitet man über gepulvertes, teilweise entwässertes Ferrocyankalium, unter Umrühren, so lange Chlor, bis eine Probe durch Eisenoxydsalzlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf diese Weise gewonnene Gemisch aus Ferricyankalium und Chlorkalium wird entweder als solches direkt in den Handel gebracht oder durch Umkristallisation noch zuvor gereinigt.

Eigenschaften. Das Ferricyankalium kristallisiert in dunkelrubinroten, wasserfreien, nicht giftigen, rhombischen Prismen vom spez. Gew. 1,85. Es löst sich in $2^1/_2$ Tln. kalten und in $1^1/_2$ Tln. kochenden Wassers zu einer braungrün gefärbten Flüssigkeit. In Alkohol ist es unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung, besonders im Lichte, erleidet die wässerige Lösung des Ferricyankaliums eine Zersetzung, indem Ferrocyankalium, Cyanwasserstoff und eine blaue, unlösliche Verbindung gebildet wird. Reduzierende Agenzien führen das Ferricyankalium, namentlich in alkalischer Lösung, leicht in Ferrocyankalium über. Dieselbe Umwandlung bewirken fein verteilte Metalle, wie Eisen, Zinn, Wismut, Antimon, Quecksilber, Silber usw. In alkalischer Lösung wirkt das Ferricyankalium auf viele anorganische und organische Verbindungen wie ein kräftiges Oxydationsmittel.

Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure, ebenso Chlor und Brom zerstören das Ferricyankalium bei längerer Einwirkung, besonders in der Wärme, vollständig. Verdünnte Salpetersäure bildet beim Kochen Nitroprussidkalium; verdünnte Salz- oder Schwefelsäure scheiden in der Kälte aus konzentrierter Ferricyankaliumlösung Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$, ab, welcher in braunen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen, in Äther unlöslichen Nadeln kristallisiert, in der Wärme wird dagegen Cyanwasserstoff gebildet.

Die meisten Salze der Schwermetalle scheiden aus der Lösung des Ferricyankaliums unlösliche Ferricyanmetalle ab. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenoxydulsalze, welche die Abscheidung eines tiefblauen, mit dem Berlinerblau identischen Niederschlages, welcher früher als Turnbulls Blau bezeichnet wurde, verursachen. Die Bildung des „Turnbulls Blau“ wurde auf folgende Gleichung zurückgeführt:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{2\,K^3Fe(CN)^6} + 3\,FeSO^4 = \underset{\text{Turnbulls Blau.}}{Fe^3[Fe(CN)^6]^2} + 3\,K^2SO^4$$

Diese Gleichung entspricht jedoch nicht den tatsächlichen Verhältnissen, da das Ferricyankalium durch das Ferrosulfat eine Reduktion zu einer Ferrocyanverbindung erleidet, die ihrerseits dann mit dem gleichzeitig gebildeten Ferrisulfat unter Abscheidung von Berlinerblau in Reaktion tritt.

Das unter Anwendung von überschüssigem Ferrosulfat bereitete „Turnbulls Blau“ unterscheidet sich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser weder in der Farbe, noch in dem Verhalten und in der Zusammensetzung von dem unlöslichen Berlinerblau [1]). Oxalsäure- und Seignettesalzlösung lösen es mit prächtig blauer Farbe. Durch Ammo-

[1]) Nach E. Müller und Th. Stanisch sind die durch Vermischen von Eisenchlorid und Ferrocyankalium (I), sowie von Eisenchlorür und Ferricyankalium (II) entstehenden blauen Niederschläge zwar beide Ferrocyanide, jedoch kommt (I) bei Anwendung von $4\,FeCl^3$ auf $3\,K^4Fe(CN)^6$ die Formel $\overset{III}{Fe}^4[Fe(CN)^6]^3$, (II) bei Anwendung von $4\,FeCl^2$ auf $3\,K^3Fe(CN)^6$ die Formel $K\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}^3[Fe(CN)^6]^3$ zu.

niaklösung von 4 Proz. und durch Natronlauge wird es unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von löslichem Ferrocyanid zersetzt (K. A. Hofmann).

Da Eisenoxydsalze in einer Lösung von Ferricyankalium keine Fällung, sondern nur eine Braunfärbung verursachen, so dient dieses Salz in möglichst frisch bereiteter Lösung als Reagens auf Eisenoxydulsalze.

Werden die unlöslichen Ferricyanide mit Kalilauge übergossen, so wird Ferricyankalium regeneriert, unter Abscheidung der betreffenden Metalle in Gestalt von Hydroxyden. Sind letztere jedoch einer weiteren Oxydation fähig, so findet eine Reduktion des gebildeten Ferricyankaliums zu Ferrocyankalium statt.

Ammoniak wird durch Ferricyankalium, unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium, zersetzt. Wasserstoffsuperoxyd wirkt in neutraler Lösung nicht auf Ferricyankalium ein, bei Gegenwart von Kalilauge tritt jedoch, unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Ferrocyankalium, Zersetzung ein:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{2\,K^3Fe(CN)^6} + 2\,KOH + H^2O^2 = \underset{\text{Ferrocyankalium.}}{2\,K^4Fe(CN)^6} + 2\,H^2O + O^2$$

Ähnlich verhält sich Baryumsuperoxyd (s. I. anorg. Tl., S. 127).

Das Ferricyankalium dient bisweilen zur Darstellung von Sauerstoff (s. oben), zur Herstellung von Lichtpausen, sowie als Oxydationsmittel in der Kattundruckerei. In der analytischen Chemie findet es als empfindliches Reagens auf Eisenoxydulsalze Verwendung.

Zur Herstellung der Lichtpausen von technischen Zeichnungen usw. wird Papier mit einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid imprägniert und bei Lichtabschluß getrocknet. Auf derartiges Papier werden alsdann die auf durchscheinendem Papier hergestellten Zeichnungen gelegt und im Kopierrahmen dem Lichte ausgesetzt. Das Eisenchlorid wird hierdurch an den belichteten Stellen zu Eisenchlorür reduziert und erzeugt dann mit dem Ferricyankalium Berlinerblau, während die nicht belichteten, durch die Zeichnung verdeckten Teile des Papiers weiß bleiben, so daß die Zeichnung weiß auf blauem Grunde erscheint.

Prüfung. Das Ferricyankalium bilde wohlausgebildete, rubinrote Kristalle. Die frisch bereitete wässerige Lösung (1 : 100) werde durch Eisenoxydsalz nicht blau gefärbt: Ferrocyankalium —. Der durch Silbernitrat in der wässerigen Lösung entstandene gelbbraune Niederschlag löse sich, nach dem Auswaschen durch Dekantieren, vollständig oder doch nahezu vollständig in der zehnfachen Menge eines kochenden, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Gemisches gleicher Volume reiner konzentrierter Schwefelsäure und Wasser: Chlor-, Bromkalium —. Etwa gebildetes Chlor- oder Bromsilber bleibt hierbei ungelöst, während das Ferricyansilber unter Zersetzung in Lösung geht.

Spez. Gew. wässeriger Ferricyankaliumlösung bei 15° (Schiff):

Proz. $K^3Fe(CN)^6$ . .	2	4	6	8	10	15	20
Spez. Gew.	1,0103	1,0208	1,0315	1,0426	1,0538	1,0881	1,1139

Die maßanalytische Bestimmung des Ferricyankaliums beruht auf dem Verhalten dieses Salzes gegen Jodkalium in salzsaurer Lösung:

$$K^3Fe(CN)^6 + KJ = K^4Fe(CN)^6 + J.$$

Zu diesem Zwecke löse man 0,5 bis 1 g des zu bestimmenden Salzes in einer reichlichen Menge Wasser, füge 1 bis 2 g Jodkalium und alsdann Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaktion zu. Um eine Rückzersetzung des gebildeten Ferrocyankaliums durch das ausgeschiedene Jod zu vermeiden, setze man alsdann einen Überschuß einer eisenfreien Zinkvitriollösung zu, stumpfe hierauf die freie Säure mit einer gesättigten Lösung von reinem Natriumbicarbonat so weit ab, daß ein mäßiger Überschuß davon vorhanden ist, und bestimme alsdann das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator. Jedes Cubikcentimeter verbrauchter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0127 g Jod bzw. 0,03292 g Ferricyankalium.

Die Bestimmung des Ferricyankaliums kann auch in der Weise geschehen, daß man die wässerige Lösung desselben alkalisch macht, etwas Wasserstoffsuperoxydlösung zusetzt, nach eingetretener Blaßgelbfärbung das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen entfernt und schließlich das auf diese Weise gebildete Ferrocyankalium (s. S. 823), nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Chamäleonlösung titriert (s. S. 816). Auch jodometrisch läßt sich, nach genauer Neutralisation der von Wasserstoffsuperoxyd befreiten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, dann das gebildete Ferrocyankalium ermitteln (s. S. 817).

Ferricyannatrium: $Na^3Fe(CN)^6 + 2H^2O$, bildet rubinrote, zerfließliche Kristalle; Ferricyanammonium: $(NH^4)^3Fe(CN)^6 + 6H^2O$, luftbeständige, schwer zu reinigende, rote Prismen. Beide Salze werden aus den entsprechenden Ferrocyaniden, ähnlich wie das Ferricyankalium, dargestellt.

Die Ferricyanide des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums sind ebenfalls in Wasser löslich, jedoch bisher wenig bekannt. Die Ferricyanide der Schwermetalle bilden meist gelbe, braune oder rotbraune, in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge.

Nitroprussidverbindungen.

Als Nitroprusside bezeichnet man die giftig wirkenden, von Gmelin und Playfair entdeckten Salze einer zur Gruppe der Nitrosoverbindungen gehörenden, im freien Zustande sehr unbeständigen Säure der Formel $H^2Fe(NO)(CN)^5$, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure auf Ferri- oder Ferrocyankalium entsteht.

Nitroprussidnatrium: $Na^2Fe(NO)(CN)^5 + 2H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes digeriert man 1 Tl. gelben Blutlaugensalzes mit 2 Tln. konzentrierter (roher) Salpetersäure, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, bei gelinder Wärme, bis eine Probe der braunen Flüssigkeit, nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, Eisenoxydulsalz nicht mehr blau, sondern nur noch schieferfarben färbt. Diese Umsetzung vollzieht sich unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickstoff, Cyan, Cyanwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Ferrocyankalium wird zunächst Ferricyanwasserstoffsäure gebildet, die dann vielleicht durch das gleichzeitig erzeugte Stickoxyd in Nitroprussidwasserstoffsäure verwandelt wird:

$$H^3Fe(CN)^6 + NO = H^2Fe(NO)(CN)^5 + HCN.$$

Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salpeter ab, verdünnt sie mit Wasser, neutralisiert sie mit Natriumcarbonat und dampft zur Kristallisation ein. Beim Erkalten der genügend konzentrierten Lösung scheiden sich dunkelrote Kristalle aus, die sich leicht von den mitausgeschiedenen Salpeterkristallen trennen lassen (Wild). Aus der Mutterlauge kann durch Vermischen mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol und Eindampfen der von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrierten Flüssigkeit noch mehr von dem Nitroprussidnatrium gewonnen werden.

Aus den Mutterlaugen läßt sich das Nitroprussidnatrium auch gewinnen, indem man daraus durch Zusatz von Kupfersulfatlösung Nitroprussidkupfer ausscheidet, letzteres auswäscht und schließlich durch Kochen mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge Natriumcarbonat in Nitroprussidnatrium zurückverwandelt.

Eigenschaften. Das Nitroprussidnatrium bildet durchsichtige, in $2^1/_2$ Tln. kalten Wassers lösliche, dunkelrote, rhombische Kristalle. Die wässerige Lösung erleidet bei der Aufbewahrung eine Zersetzung, unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Mit löslichen Schwefelmetallen, nicht aber mit freiem Schwefelwasserstoff, färbt sich die stark verdünnte, wässerige Lösung des Nitroprussidnatriums intensiv purpurrot. Diese Rotfärbung geht rasch in Violett und in Blau über und wird schließlich mißfarbig. Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt es sich unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyannatrium und Natriumnitrit. Mit vielen Salzen der Schwermetalle liefert es schwer oder unlösliche Niederschläge, so z. B. mit Kupfersalzen das in Wasser ziemlich unlösliche, grünliche, am Lichte veränderliche Nitroprussidkupfer: $CuFe(NO)(CN)^5$.

Wird die sorgfältig abgekühlte Lösung des Nitroprussidnatriums (1 : 4) mit Ammoniakgas gesättigt, so scheiden sich aus der tief braungelb gefärbten Lösung gelbe, leicht zersetzbare Prismen von Amidoprussidnatrium: $Na^3Fe(NH^2)(CN)^5 + 6\,H^2O$ (K. A. Hofmann), ab.

Die freie Nitroprussidwasserstoffsäure: $H^2Fe(NO)(CN)^5 + 2\,H^2O$, wird durch Zerlegung des Nitroprussidbaryums: $BaFe(NO)(CN)^5 + 2\,H^2O$, mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Vakuum in dunkelroten, leicht zersetzlichen Kristallen erhalten.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr scharfes Reagens auf lösliche Schwefelmetalle, sowie auch auf Schwefelwasserstoff, nach vorherigem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit. Auch zum Nachweis von Aceton und von Kreatinin (s. dort) findet dasselbe Verwendung.

Cyansäuren und Cyanate.

Von der Formel der Cyansäure: CNOH, sind theoretisch zwei isomere Verbindungen möglich, nämlich:

I. $C{\equiv}N$ | OH II. $C{=}O$ || NH

Die Verbindung der Formel I. bezeichnet man als Cyansäure oder auch als echte Cyansäure, die der Formel II. als Isocyansäure, Pseudocyansäure oder auch als Carbonylimid oder Carbimid. Welche dieser beiden Formeln der einzigen bisher nur bekannten Cyansäure und den davon sich ableitenden Cyanaten zukommt, ist noch unentschieden. Beide Formeln scheinen hierfür gleichberechtigt zu sein, so daß hier vielleicht ein Fall von Tautomerie (s. S. 64) vorliegt. In Verbindung mit einwertigen Alkohol-

radikalen, als zusammengesetzte Äther, ist vorläufig nur die Isocyansäure mit Sicherheit bekannt.

Cyansäure: CNOH, kann nicht aus ihren Salzen durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden werden, da sie im Momente des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in CO^2 und NH^3 zerfällt. Zu ihrer Darstellung erhitzt man die polymere Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, in einer kleinen Retorte und kondensiert die entweichenden Dämpfe in einer mit Eis gekühlten Vorlage.

Die Cyansäure ist eine farblose, stark sauer reagierende, stechend riechende, nur unter 0° beständige Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung über 0° sich unter lebhafter Wärmeentwickelung in eine polymere Verbindung, das porzellanartige Cyamelid: $(CNOH)^n$, verwandelt. Letzteres geht bei der Destillation wieder in Cyansäure über. In wässeriger Lösung zersetzt sich die Cyansäure leicht zu saurem Ammoniumcarbonat:

$$CNOH + 2H^2O = (NH^4)HCO^3.$$

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure, die mit Metallhydroxyden leicht Salze — Cyanate — liefert. Isomer mit der Cyansäure ist die Knallsäure (s. S. 809).

Cyansaures Kalium: CNOK, entsteht durch Oxydation einer mit Kalihydrat versetzten Cyankaliumlösung mit Chamäleonlösung, sowie beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser beim Eintragen von Bleioxyd oder Mennige in geschmolzenes Cyankalium (s. auch Harnstoff). Durch Auskochen der zerkleinerten Schmelze mit Alkohol resultiert das cyansaure Kalium beim Erkalten in Gestalt von farblosen, durchsichtigen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Blättchen. Das cyansaure Kalium läßt sich auch darstellen, indem man ein inniges Gemisch von 200 g vollständig wasserfreien Ferrocyankaliums und 150 g getrockneten Kaliumdichromats in Portionen von 3 bis 5 g in eine geräumige eiserne Schale einträgt, die auf der Gasflamme so weit erhitzt ist, daß jede Portion des unter Umrühren eingetragenen Gemisches zu einer schwarzen Masse verglimmt. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Die restierende poröse Masse ist schließlich mit einem Gemisch aus 900 ccm Alkohol von 80 Proz. und 200 ccm Methylalkohol auszukochen (H. Erdmann). Mit Wasser gekocht, geht das cyansaure Kalium in Ammonium- und Kaliumcarbonat über.

Cyansaures Ammonium: $CNO(NH^4)$, entsteht als weißes, lockeres Pulver durch direkte Vereinigung von Cyansäuredampf und Ammoniakdampf. In wässeriger Lösung verwandelt es sich durch Umlagerung in den damit isomeren Harnstoff: $CO(NH^2)^2$.

Die zusammengesetzten Äther der Cyansäure: $N{\equiv}C{-}O\overset{I}{R}$ ($\overset{I}{R}$ = einwertiges Alkoholradikal), oder die Cyanetholine sollten nach Cloëz als farblose, ätherisch riechende, nicht destillierbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Metallalkylate entstehen, z. B.:

$$CNCl + C^2H^5.ONa = NaCl + CN.OC^2H^5.$$

Nach Nef entstehen hierbei jedoch nicht die Äther der Cyansäure, sondern der in freiem Zustande nicht bekannten Imidokohlensäure: $HN{=}C{<}^{OH}_{OH}$.

Die zusammengesetzten Äther der Isocyansäure: $O{=}C{=}N\overset{I}{R}$, oder die Carbimidäther entstehen als farblose, stechend riechende, destillierbare Flüssigkeiten bei der Destillation eines Gemisches von alkylschwefelsaurem und cyansaurem Salze (Wurtz), z. B.:

$$C^2H^5.KSO^4 + CNOK = CO{:}N.C^2H^5 + K^2SO^4.$$

Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3 + 2H^2O$ oder $(C^3N^3)(OH)^3 + 2H^2O$ (Tricyansäure), entsteht unter gewissen Umständen durch Polymerisation der Cyansäure. Sie wird am einfachsten erhalten durch Erhitzen von Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Aus der festen Masse extrahiert man zunächst mit kaltem Wasser das Biuret (siehe dort), löst alsdann den Rückstand in Kalilauge und scheidet daraus durch Salzsäure die Cyanursäure aus.

Die Cyanursäure ist dreibasisch; sie kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Von den zusammengesetzten Äthern der Cyanursäure existieren je zwei Isomere, die sich von den Polymeren der Cyansäure und der Isocyansäure, der Tricyansäure und dem Tricarbimid, ableiten. Der Cyanursäure isomer ist ferner die Fulminursäure (s. S. 810).

Thiocyan- oder Schwefelcyanverbindungen.

Von der Formel der Schwefelcyanwasserstoffsäure: CNSH, sind ebenso wie von der Cyansäure: CNOH (s. S. 825), theoretisch zwei Isomere möglich:

I.		II.
C≡N		C=S
|	und	||
SH		NH

Die Verbindung der Formel I. bezeichnet man als Thiocyansäure oder als Rhodanwasserstoff — nach der einwertigen Gruppe N≡C—S, welche Rhodan genannt wird —, wogegen die Verbindung der Formel II. mit dem Namen Isothiocyansäure oder Sulfocarbimid belegt wird.

Von diesen beiden Schwefelcyanwasserstoffsäuren ist bis jetzt nur die Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure im freien Zustande bekannt, während die Isothiocyansäure vorläufig weder als solche, noch in ihren Salzen, sondern nur in Gestalt ihrer sehr beständigen zusammengesetzten Äther, der sogenannten Senföle, existiert.

Thiocyansäure: CN.SH (Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure), findet sich (s. auch Rhodannatrium) in Spuren im Magensafte des Menschen, des Hundes und der Katze (Kehling, Nencki). Sie läßt sich im verdünnten Zustande aus ihren Salzen durch Destillation derselben mit verdünnter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume abscheiden. Zu ihrer Darstellung zerlegt man gewöhnlich das durch Wechselwirkung von Bleiacetat (2 Tln.) und Rhodanammonium (1 Tl.) frisch dargestellte, sorgfältig ausgewaschene thiocyansaure Blei mittels Schwefelwasserstoffs und entfernt alsdann den Schwefelwasserstoff aus der filtrierten Lösung durch gelindes Erwärmen oder durch Kohlensäure.

Nach Stokes und Cain wird eine 7,5 proz. Rhodanwasserstoffsäure erhalten, wenn man 100 Tle. Rhodanammonium in einem graduierten Zylinder in einem erkalteten Gemisch aus 65 Tln. reiner Schwefelsäure und 100 Tln. Wasser löst. Nach Ablesung des Volums ist die Lösung sofort in einem Scheidetrichter mit drei Viertel ihres Volums reinem Amylalkohol auszuschütteln. Hierauf ist die Amylalkohollösung sogleich zweimal mit einem gleichen Volum Wasser auszuschütteln. Der erste wässerige Auszug enthält alsdann etwa 10 Proz., der zweite etwa 5 Proz., das Gemisch beider Auszüge

somit etwa 7,5 Proz. CNSH. Diese Lösung enthält etwa $^1/_{40}$ Amylalkohol, was jedoch für die meisten Zwecke ohne Bedeutung ist.

Zur Darstellung der reinen Rhodanwasserstoffsäure bringt man in ein Siedekölbchen von 200 ccm Inhalt 20 g durch Schmelzen entwässertes und dann gepulvertes Rhodankalium und 20 g P^2O^5. Das Destillationsrohr des Siedekölbchens ist direkt mit einer kleinen Vorlage von der Form einer Gaswaschflasche in Verbindung zu bringen und letztere dann durch eine Kältemischung stark abzukühlen. Der Hals des Siedekölbchens wird dann durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen eine Öffnung ein Scheidetrichter und in dessen andere Öffnung ein kapillar ausgezogenes Rohr eingepaßt ist, verschlossen. Durch das Kapillarrohr wird hierauf Wasserstoff eingeleitet, nachdem das Kölbchen durch Eis abgekühlt und auf 40 bis 60 mm Druck evakuiert ist. Läßt man dann, unter Schütteln, aus dem Scheidetrichter tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure einfließen, so entweichen weiße Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse verdichten (Rosenheim, Levy).

Die wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure ist sehr leicht zersetzlich. Sie besitzt stechenden Geruch und stark ätzende Wirkung. Unter 0° bildet sie eine weiße Kristallmasse, die gegen 5° schmilzt und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther ist. Bei der Aufbewahrung, sowie besonders durch Einwirkung von Mineralsäuren erleidet die Thiocyansäure im reinen und im gelösten Zustande leicht eine Zersetzung in Cyanwasserstoff und die in goldglänzenden Nadeln kristallisierende Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$, sowie unter Umständen auch in Kohlenoxysulfid und Ammoniak.

Die Thiocyansäure und ihre löslichen Salze färben anorganische Eisenoxydsalzlösungen tief blutrot.

Rhodankalium: CN.SK.

Molekulargewicht: 97,1 (*97,2 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 12,34; N: 14,41; S: 32,97; K: 40,28.)

Syn.: *Kalium rhodanatum, Kalium thiocyanatum, Kalium sulfocyanatum*, Kaliumthiocyanat, Schwefelcyankalium, Kaliumrhodanid.

Die Rhodanwasserstoffsäure und die Rhodanide sind zuerst von Porret (1808) und später von Berzelius, Liebig, Voelckel u. a. untersucht worden.

Das Rhodankalium wird gebildet beim Zusammenschmelzen von Cyankalium oder von Ferrocyankalium mit Schwefel oder mit einem Schwefelmetall oder auch mit Natriumthiosulfat. Es wird ferner erzeugt beim Kochen einer konzentrierten wässerigen Cyankaliumlösung mit Schwefel, sowie einer Ferrocyankaliumlösung mit Schwefelkalium.

Darstellung. Ein Gemisch aus 2 Tln. Cyankalium und 1 Tl. Schwefel werde bei mäßiger Wärme in einem bedeckten Tiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt. Hierauf gieße man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus und kristallisiere sie nach dem Erkalten und Zerkleinern aus kochendem Alkohol um. In ebenso einfacher Weise wird das Rhodankalium nach dem folgenden, von Liebig angegebenen Verfahren gewonnen.

Ein Gemisch aus 46 Tln. wasserfreien, gelben Blutlaugensalzes (bei 100° getrocknet), 17 Tln. reinen Kaliumcarbonats und 32 Tln. Schwefel werde in einem bedeckten Tiegel bei gelinder Wärme bis zum ruhigen Flusse bzw. bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser und Filtrieren sich mit Eisenchlorid rein rot und nicht mehr grün färbt, erhitzt. Hierauf gieße man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus, extrahiere aus der zerkleinerten Masse das gebildete Rhodankalium durch Auskochen mit Alkohol,

filtriere heiß, sammle die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle, trockne sie rasch zwischen Fließpapier und bewahre sie schließlich in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Zur vollständigen Trennung des Rhodankaliums von dem als Rückstand verbleibenden Schwefeleisen und Kaliumsulfat wiederhole man das Auskochen mit den Mutterlaugen oder mit neuen Mengen Alkohols.

Eigenschaften. Das Rhodankalium kristallisiert in wasserhellen, langen, gestreiften, an feuchter Luft zerfließenden Prismen oder Nadeln vom spez. Gew. 1,88 bis 1,90. Es schmilzt bei 172°. In Wasser löst es sich unter starker Temperaturerniedrigung in weniger als der gleichen Gewichtsmenge auf zu einer kühlend schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol, besonders in der Wärme, ist das Salz leicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige, weniger die alkoholische Lösung des Rhodankaliums eine teilweise Zersetzung.

Starke Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Rhodankaliums gelbe Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$, ab. Dieselbe Verbindung entsteht unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid (vgl. I. anorg. Tl., S. 489) beim Erwärmen von Rhodankalium mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Wirkt starke Salpetersäure oder Chlor oder Brom auf siedende Rhodankaliumlösung, so scheidet sich Pseudoschwefelcyan oder Perthiocyan: $C^3N^3S^3H$, als gelbes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver ab. Wird Rhodankalium- oder eine andere Rhodanidlösung in siedende verdünnte Salpetersäure langsam eingegossen, so entsteht im wesentlichen nur Cyanwasserstoff:

$$CN.SK + 2HNO^3 = HCN + KHSO^4 + 2NO.$$

Diese Reaktion ist zur technischen Umwandlung von Rhodaniden in Cyanide empfohlen.

Bei Luftabschluß (im Reagenzglase) geschmolzen, färbt sich das Rhodankalium bei 400° blau, nimmt jedoch beim Erkalten wieder weiße Farbe an. Bei 500° färbt sich das Rhodankalium rot; beim Erkalten erstarrt die Schmelze dann zu einer gelb gefärbten Masse. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Rhodankalium unter Zurücklassung von Schwefelkalium und Kaliumsulfat. In alkalischer Lösung wird das Rhodankalium durch Kaliumpermanganat zu KCNO und K^2SO^4 oxydiert. Salpetersäure und noch mehr salpetrige Säure färben eine kalte, konzentrierte Rhodankaliumlösung intensiv rot. Diese Färbung ist jedoch wenig beständig; sie verschwindet beim Erwärmen, sowie auf Zusatz von Wasser. Wasserstoffsuperoxyd, Chlor und andere Oxydationsmittel verhalten sich ähnlich wie Salpetersäure. Kupfersulfatlösung ruft eine smaragdgrüne Färbung hervor. Über das Verhalten gegen Goldchlorid s. I. anorg. Tl, S. 1138.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Rhodankaliums gegen anorganische Eisenoxydsalzlösungen, indem es hierdurch, unter Bildung von Eisenrhodanid bzw. einer Doppelverbindung desselben: $Fe(CNS)^3 + 9KCNS + 4H^2O$, intensiv blutrot gefärbt wird:

$$\underset{\text{Rhodankalium}}{3CN.SK} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{FeCl^3} = \underset{\text{Eisenrhodanid}}{Fe(CN.S)^3} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{3KCl}$$

Wird die rot gefärbte Flüssigkeit mit etwas Äther geschüttelt, so färbt sich letzterer durch Aufnahme des Eisenrhodanids rot.

Diese Färbung ist von solcher Intensität, daß das Rhodankalium, im entsprechenden Überschusse angewendet, als ein äußerst empfindliches Reagens auf anorganische Eisenoxydsalze dienen kann. Eisenoxydulsalze sind im oxydsalzfreien Zustande ohne Einwirkung darauf. Die Chlorverbindungen

der alkalischen Erdmetalle schwächen, ja verhindern unter Umständen die Eisenrhodanidreaktion. Auch Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Phosphorsäure und Oxalsäure heben die Rotfärbung auf. Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure entfärben ebenfalls die Lösung des Eisenrhodanids, jedoch wird die Rotfärbung durch Zusatz von Salzsäure in genügender Menge wieder hergestellt.

Auch zum Nachweis geringer Mengen von Schwefel und von Sulfiden kann das Rhodankalium vermöge seiner leichten Bildung dienen. Zu diesem Zwecke schmelze man das Untersuchungsobjekt mit etwas Cyankalium, lauge die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, säure mit verdünnter Salzsäure an und prüfe die Flüssigkeit alsdann mit Eisenchloridlösung. Tritt hierdurch eine rote Färbung auf, so war Rhodankalium gebildet, mithin Schwefel vorhanden.

Über das Verhalten der Rhodankaliumlösung gegen Basisch-Ferriacetat s. S. 428.

Prüfung. Das Rhodankalium bildet farblose, in Wasser und in erwärmtem Alkohol vollständig lösliche Kristalle. Diese Lösungen zeigen neutrale oder doch nur sehr schwach alkalische Reaktion. Die wässerige Lösung (1 = 20) werde durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung sofort nicht verändert, durch Silbernitrat dagegen rein weiß gefällt (Schwefelkalium). Über das Verhalten dieses Silberrhodanidniederschlages gegen Schwefelsäure siehe Rhodanammonium. Beim Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure entwickele die wässerige Rhodankaliumlösung (1 = 20) keinen Geruch nach Blausäure: Cyankalium —.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Rhodankaliums oder anderer löslicher Rhodanide versetze man 10 ccm einer etwa 0,1 g Rhodanid enthaltenden Lösung mit 2 g zerriebenem Natriumbicarbonat und füge dem Gemisch Wasser zu bis zur vollständigen Lösung des Bicarbonats. Nach Zusatz von 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung lasse man, lose verschlossen, das Gemisch vier Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, säure dasselbe dann mit Salzsäure schwach an und titriere den Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, zurück. Unter diesen Bedingungen entspricht jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (= 0,0127 g J), welches zur Zersetzung des Rhodanids verbraucht ist, 0,001 618 g CNSK (E. Rupp, A. Thiel):

$$\underset{(97,1)}{CNSK} + 6\,J + 4\,H^2O = KHSO^4 + \underset{(762)}{6\,HJ} + HCN.$$

Rhodannatrium: CN.SNa, findet sich in geringer Menge im Speichel (nach Krüger besonders der Raucher), sowie im Blut, in der Milch, im Magensaft, im Harn und in anderen tierischen Flüssigkeiten (Gscheidlen, E. Külz, J. Munk, Kehling u. a.). Auch im rohen Chilisalpeter kommen bisweilen kleine Mengen von Rhodannatrium vor. Die Darstellungsweise desselben entspricht der des Kaliumsalzes. Es bildet zerfließliche, rhombische Tafeln.

Rhodanammonium: CN.S(NH⁴).

Molekulargewicht: 76 (*76,11 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 15,77; N: 18,41; S: 42,12; NH^4: 23,70.)

Syn.: *Ammonium rhodanatum, Ammonium thiocyanatum, Ammonium sulfocyanatum*, Ammoniumthiocyanat, Ammoniumsulfocyanat, Ammoniumrhodanid.

Das Rhodanammonium findet sich in der Lamingschen Masse und im Waschwasser der Leuchtgasfabriken. Es wird gebildet beim Erwärmen von

Blausäure mit gelbem Schwefelammonium oder beim Kochen von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Zur Darstellung dieses Salzes trage man in ein Gemisch aus 100 Tln. möglichst starken Salmiakgeistes und 100 Tln. Alkohol von 95 bis 96 Proz. 25 bis 30 Tle. Schwefelkohlenstoff ein, lasse die Mischung 24 Stunden oder länger stehen, destilliere alsdann etwa zwei Drittel der Flüssigkeit ab und dampfe den Rückstand zur Kristallisation ein (Claus):

$$CS^2 + 4\,NH^3 = CN.S(NH^4) + (NH^4)^2S.$$

Das Rhodanammonium kristallisiert in wasserhellen, zerfließlichen Prismen, welche denen des Kaliumsalzes sehr ähnlich sind. Wird das Rhodanammonium in ganz trockenem Zustande erhitzt, so schmilzt es bei 159° ohne Zersetzung. Bei 170° geht es durch Umlagerung im wesentlichen in Schwefelharnstoff: $CS\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$, über. Steigt die Temperatur auf 180 bis 190°, so zersetzt sich der zunächst gebildete Schwefelharnstoff, indem unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff rhodanwasserstoffsaures Guanidin: $\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\!>\!C = NH, CN.SH$, gebildet wird. Wird das Rhodanammonium bei vollkommenem Abschluß der Luft über 200° erhitzt, so entsteht unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ein Gemisch aus Melamin: $C^3N^3(NH^2)^3$, Melam: $C^6H^9N^{11}$, Mellon: $N^3(C^3N^3)^3$, und anderen Verbindungen.

Das Rhodanammonium dient, ebenso wie das Rhodankalium, als Reagens auf anorganische Eisenoxydsalze, sowie zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers, des Quecksilbers, des Silbers und des Chlors (s. I. anorg. Tl., S. 986, 1029, 1099 u. f.).

Prüfung. Das Rhodanammonium bilde farblose, beim Erhitzen auf dem Platinblech vollkommen flüchtige Kristalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaktion lösen. Wird die wässerige Lösung (1 = 20) des Rhodanammoniums (1 g) mit Silbernitrat vollständig ausgefällt, der rein weiße Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen und dann mit einem gleichen Volum reiner Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure zum Kochen erhitzt, so löse er sich klar auf: Chloride —. Die wässerige Rhodanammoniumlösung (1 : 20) werde durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung sofort nicht verändert — Ammoniumsulfat —.

Das Melamin oder Cyanuramid: $C^3N^3(NH^2)^3$, bildet farblose Oktaeder. Wird es mit Kalilauge oder mit verdünnten Säuren gekocht, so geht es allmählich in Ammelin, Ammelid und schließlich in Cyanursäure über:

$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\NH^2\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\OH\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\OH\\OH\end{cases}$	$C^3N^3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$
Melamin	Ammelin	Ammelid	Cyanursäure.

Das Ammelin und das Ammelid bilden weiße, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche, in Ätzalkalien lösliche Pulver.

Das Melam: $C^6H^9N^{11}$ oder $C^3N^3(NH^2)^2{-}NH{-}C^3N^3(NH^2)^2$, ist ein weißes, in Wasser kaum lösliches, das Mellon: C^9N^{12} oder $N^3(C^3N^3)^3$, ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Rhodanide der alkalischen Erdmetalle, des Magnesiums und der Metalle der Zink-, Nickel- und Eisengruppe sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich. Dieselben werden dargestellt durch Neutralisation von Rhodanwasserstoffsäure mit den betreffenden Hydroxyden, oder durch Kochen von Rhodanammonium mit jenen Hydroxyden [z. B. Calcium-, Baryum-

rhodanid: $Ca(CNS)^2 + 3\,H^2O$, $Ba(CNS)^2 + 3\,H^2O$]. Das Rhodanbaryum dient als Beize in der Zeugdruckerei. Zu dessen Darstellung führt man das der Lamingschen Masse durch Wasser entzogene Rhodanammonium (siehe S. 814) durch Zusatz von Kupfersulfat und schwefliger Säure in unlösliches Kupferrhodanür: $Cu^2(CN.S)^2$, über und digeriert letzteres mit Schwefelbaryumlösung.

Das Eisenoxydrhodanid: $Fe(CN.S)^3$, soll nach A. Nobel als färbender Bestandteil im Amethyst enthalten sein (?). Dasselbe bildet eine zerfließliche, fast schwarze Masse, die sich in Wasser, Alkohol und Äther mit blutroter Farbe löst.

Die Rhodanide des Bleies, Kupfers, Quecksilbers und Silbers sind in Wasser schwer oder unlöslich.

Rhodanaluminium: $Al(CNS)^3$, und Rhodanchrom: $Cr(CNS)^3$, dienen in der Zeugdruckerei als Beize. Ihre Lösungen werden durch Umsetzung von Rhodanbaryum mit Aluminiumsulfat bzw. Chromalaun dargestellt.

Quecksilberoxydrhodanid: $Hg(CN.S)^2$ (Rhodanquecksilber, Mercurirhodanid), wird als weißer Niederschlag erhalten beim Vermischen der wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von Rhodankalium (10 Tln.) oder von Rhodanammonium (7,8 Tln.) und Quecksilberoxydnitrat (88 Tln. *Liqu. hydr. nitr. oxydati* von 18,75 Proz. $Hg(NO^3)^2$, s. I. anorg. Tl., S. 1077). Durch Quecksilberchloridlösung wird Rhodankaliumlösung nicht gefällt.

Das Rhodanquecksilber verbrennt beim Erhitzen oder Anzünden unter sehr beträchtlichem Aufschwellen, indem unter Entwickelung giftiger Quecksilberdämpfe eine außerordentlich voluminöse, aus rohem Mellon bestehende Masse zurückbleibt — Pharaoschlange —.

Äther der Thiocyansäure.

(Alkylrhodanide.)

Die Äther der Thiocyansäure: $CN.S\overset{I}{R}$ ($\overset{I}{R}$ = einwertiges Alkoholradikal), werden gebildet bei der Destillation von Rhodankalium mit alkylschwefelsauren Salzen in konzentrierter wässeriger Lösung (Cahours), z. B.:

$$CN.SK + C^2H^5.KSO^4 = CN.SC^2H^5 + K^2SO^4$$

oder bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale, z. B.:

$$CN.SK + CH^3J = CN.SCH^3 + KJ.$$

Die Äther der Thiocyansäure bilden farblose, lauchartig riechende, meist unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Beim Erhitzen über ihren Siedepunkt gehen die Thiocyansäureäther zum Teil in die damit isomeren Senföle über. Über die Unterschiede in dem Verhalten der Thiocyansäureäther von den Senfölen s. dort.

Auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Mercaptide (s. S. 319) werden Thiocyansäureäther gebildet:

$$C^2H^5.SK + CNCl = KCl + C^2H^5.S.CN.$$

Der Thiocyansäure-Methyläther: $CN.SCH^3$ (Rhodanmethyl), siedet bei 133°; auf 180° erhitzt, geht er in das damit isomere Methylsenföl: $CS.NCH^3$, über; der Thiocyansäure-Äthyläther: $CN.SC^2H^5$ (Rhodanäthyl), siedet bei 142°; der Thiocyansäure-Isoamyläther: $CN.SC^5H^{11}$ (Rhodanisoamyl), bei 197°.

Der Thiocyansäure-Allyläther: $CN.SC^3H^5$ (Rhodanallyl), findet sich in kleinen Mengen in dem bei 0° aus Senfsamen dargestellten Allyl-

senföl. Er entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Rhodankalium in der Kälte. Beim Erwärmen bildet sich durch molekulare Umlagerung das dem Rhodanallyl isomere Allylsenföl (s. dort). Er siedet gegen 161°, jedoch sinkt der Siedepunkt sehr rasch auf 148°, indem eine Umwandlung des Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$, in das isomere Allylsenföl: $CS:NC^3H^5$, stattfindet.

II. Verbindungen der Isothiocyansäure.

Wie bereits S. 827 erwähnt, ist die der Thiocyansäure: CN.SH, isomere Isothiocyansäure: CS:NH, bis jetzt nur in Gestalt ihrer zusammengesetzten Äther bekannt.

Diisothiocyansaures Kalium: $C^2S^2N^2K^2$, entsteht in Gestalt körniger Kristalle beim Kochen von Perthiocyansäure (s. S. 829) mit alkoholischer Kalilösung. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird durch Eisenoxydsalze gerötet. Beim Schmelzen geht es in Rhodankalium über.

Äther der Isothiocyansäure.

(Senföle.)

Die den Thiocyansäureäthern isomeren Äther der Isothiocyansäure ($\overset{I}{R}$ = einwertiges Alkoholradikal):

$C\equiv N$	$C=S$
$\vert$	$\Vert$
$S\overset{I}{R}$	$N\overset{I}{R}$
Thiocyansäureäther	Isothiocyansäureäther

werden nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Allylsenföl, gewöhnlich als „Senföle“ bezeichnet. Sie entstehen besonders nach folgenden Reaktionen:

1. Wird eine alkoholische oder ätherische Lösung eines primären Monamins mit Schwefelkohlenstoff gemischt, so erhält man nach dem Abdampfen der Mischung das Aminsalz einer Alkylthiocarbaminsäure, z. B.:

$$2(NH^2.CH^3) + CS^2 = CS{<}^{NH.CH^3}_{SH(NH^2.CH^3)}$$

Methylamin — Methylthiocarbamins. Methylamin.

Kocht man die wässerige Lösung dieser Aminsalze mit anorganischen Silber- oder Quecksilbersalzen, so scheidet sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung des Aminsalzes der entsprechenden anorganischen Säure, Schwefelmetall ab, und Senföle destillieren mit den Wasserdämpfen über, z. B.:

a) $CS{<}^{NH.CH^3}_{SH(NH^2.CH^3)} + AgNO^3 = CS{<}^{NH.CH^3}_{SAg} + NH^2.CH^3, HNO^3$

Methylthiocarbamins. Methylamin — Methylthiocarbamins. Silber — Salpetersaures Methylamin.

b) $2\,CS{<}^{NH.CH^3}_{SAg} = 2\,\vert\!\begin{matrix}CH^3\\NCS\end{matrix} + Ag^2S + H^2S$

Methylthiocarbamins. Silber — Methylsenföl.

Diese, von A. W. Hofmann angegebene Reaktion dient auch zur Kennzeichnung der primären Monamine (s. S. 765): Senfölreaktion. Die sekundären Monamine liefern mit Schwefelkohlenstoff zwar Aminsalze dialkylierter Thiocarbaminsäuren, jedoch werden letztere nicht durch $AgNO^3$, $HgCl^2$ oder Jod (s. unten) in Senföle verwandelt.

Auch durch Zusatz von Jodtinktur zu der alkoholischen Lösung der Aminsalze der Alkylthiocarbaminsäuren lassen sich letztere, wenn auch weniger glatt, in Senföle überführen (A. W. Hofmann), z. B.:

$$CS\begin{cases}NH.CH^3\\SH(NH^2.CH^3)\end{cases} + 2J = NH^2.CH^3, HJ + HJ + S + \begin{matrix}CH^3\\|\\NCS\end{matrix}$$

Methylthiocarbaminsaures Methylamin — Jodwasserstoffsaures Methylamin — Methylsenföl.

2. Durch Destillation der dialkylierten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid (A. W. Hofmann), z. B.:

$$CS\begin{cases}NH.C^3H^5\\NH.C^3H^5\end{cases} = \begin{matrix}C^3H^5\\|\\NCS\end{matrix} + C^3H^5.NH^2$$

Diallylsulfoharnstoff — Allylsenföl — Allylamin.

3. Durch Umlagerung der Thiocyansäureäther beim Erhitzen.

Die Senföle sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche, destillierbare Flüssigkeiten von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihr Siedepunkt liegt niedriger als derjenige der damit isomeren Thiocyansäureäther. Weiter unterscheiden sich die Senföle von den Thiocyansäureäthern durch die nachstehenden, von A. W. Hofmann angegebenen Reaktionen.

Mit Ammoniak oder mit Aminbasen vereinigen sich die Senföle mit Leichtigkeit zu substituierten Schwefelharnstoffen, z. B.:

$$\begin{matrix}C^3H^5\\|\\NCS\end{matrix} + NH^3 = CS\begin{cases}NH.C^3H^5\\NH^2\end{cases}$$

Allylsenföl — Allylschwefelharnstoff.

Die isomeren Thiocyansäureäther erleiden unter diesen Bedingungen kaum eine Veränderung.

Alkoholische Kalilösung führt die Senföle, ohne Bildung von Rhodankalium, teilweise in Alkyloxythiocarbaminsäureäther über, z. B.:

$$\begin{matrix}C^3H^5\\|\\NCS\end{matrix} + C^2H^5.OH = CS\begin{cases}NH.C^3H^5\\O.C^2H^5\end{cases}$$

Allylsenföl — Äthylalkohol — Allyloxythiocarbamins. Äthyläther.

Glatter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen der Senföle mit absolutem Alkohol auf 100°.

Die mit den Senfölen isomeren Thiocyansäureäther werden durch alkoholische Kalilösung in Rhodankalium und einen Alkohol übergeführt; das Reaktionsprodukt liefert daher nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid die Rhodanreaktion, z. B.:

$$\begin{matrix}C^3H^5\\|\\SCN\end{matrix} + KOH = CN.SK + C^3H^5.OH$$

Rhodanallyl — Rhodankalium — Allylalkohol.

Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) verwandelt die Senföle in eine Aminbase und geschwefelten Formaldehyd, die Thiocyansäureäther dagegen in ein Mercaptan und in Cyanwasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{\overset{C^3H^5}{\underset{NCS}{|}}} + 4H = \underset{\text{Allylamin}}{C^3H^5.NH^2} + \underset{\text{Thioformaldehyd}}{\overset{H}{\underset{CSH}{|}}}$$

$$\underset{\text{Rhodanallyl}}{\overset{C^3H^5}{\underset{SCN}{|}}} + 2H = \underset{\text{Allylmercaptan}}{C^3H^5.SH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{HCN}$$

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfallen die Senföle leicht in Aminbasen, CO^2 und H^2S, wogegen die isomeren Thiocyansäureäther unter den gleichen Bedingungen nur schwierig in Mercaptane, CO^2 und NH^3, gespalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Äthylsenföl}}{\overset{C^2H^5}{\underset{NCS}{|}}} + 2H^2O = \underset{\text{Äthylamin}}{C^2H^5.NH^2} + CO^2 + H^2S$$

$$\underset{\text{Rhodanäthyl}}{\overset{C^2H^5}{\underset{SCN}{|}}} + 2H^2O = \underset{\text{Äthylmercaptan.}}{C^2H^5.SH} + CO^2 + NH^3$$

Methylsenföl: $CSN.CH^3$, bildet eine kristallinische, bei 34° schmelzende und bei 119° siedende Masse; Äthylsenföl: $CSN.C^2H^5$, siedet bei 133°; Normal-Butylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 167°; Isobutylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 162°.

Ein rechtsdrehendes (+ oder d-) **Butylsenföl** mit sekundärer Butylgruppe: $CSN.CH<^{C^2H^5}_{CH^3}$, findet sich im ätherischen Öl des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) und in dem aus letzterem bereiteten *Spiritus cochleariae,* sowie in dem Kraut von *Cardamine amara.* Dasselbe siedet bei 158 bis 160° und besitzt bei 20° ein spez. Gew. von 0,942. Durch Ammoniak wird das d-Butylsenföl in d-Butylthioharnstoff: $CS<^{NH.C^4H^9}_{NH^2}$, vom Schmelzpunkt 136,5° übergeführt (A. W. Hofmann, J. Gadamer, K. Feist, M. Kuntze).

Das d-Butylsenföl ist als solches in dem Löffelkraut nicht enthalten, sondern in Gestalt eines, dem myronsauren Kalium (s. unten) nahestehenden Glycosids, welches erst unter dem Einfluß eines Ferments (Myrosin), unter Bildung von d-Butylsenföl, gespalten wird. Das getrocknete Löffelkraut enthält zwar noch jenes Glycosid, nicht dagegen das zur Spaltung erforderliche Ferment, wenigstens nicht mehr in wirksamer Form. Setzt man aber dem zerkleinerten trockenen Löffelkraut Myrosin (den wässerigen Auszug des weißen Senfs) zu, so tritt von neuem Bildung von d-Butylsenföl ein. Die Ausbeute an d-Butylsenföl beträgt unter diesen Bedingungen 0,3 Proz. des getrockneten Krautes (J. Gadamer).

Die Darstellung des *Spiritus cochleariae* kann somit, unter Berücksichtigung obiger Bedingungen, auch aus trockenem Löffelkraut erfolgen. Zu diesem Zweck läßt man 4 Tle. zerkleinerten trockenen Löffelkrauts mit 1 Tl. grob gepulverten weißen Senfs und 40 Tln. Wasser in einer Retorte oder in einer gut verzinnten Destillierblase drei Stunden lang stehen, fügt dann 15 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proz. zu und destilliert schließlich 20 Tle. ab. Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* wurde der *Spiritus cochleariae* durch Destillation von 8 Tln. zerschnittenen, frischen, zur Blütezeit gesammelten Löffelkrauts mit 3 Tln. Alkohol und 4 Tln. Wasser und Auffangen von 4 Tln. Destillat gewonnen.

Der Löffelkrautspiritus bildet eine klare, farblose, schwach rechtsdrehende Flüssigkeit von eigenartigem, erfrischendem Geruch. Spez. Gew. 0,908 bis 0,918.

Prüfung. Zur Ermittelung des Gehaltes an d-Butylsenföl bringe man 50 g *Spiritus cochleariae* in einen 100 ccm-Kolben, füge 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. zu und erhitze die Mischung nach Einpassen eines 1 m langen Steigrohres 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten, Auffüllen zur Marke und Absetzenlassen des gebildeten Schwefelsilbers filtriere man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß, messe hierauf 50 ccm des klaren Filtrats ab, füge 4 ccm Salpetersäure von 25 Proz. zu und titriere schließlich die Menge des unzersetzt gebliebenen Silbernitrats mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung, unter Anwendung von 1 ccm Eisenalaunlösung als Indikator zurück (s. I. anorg. Tl., S. 1100).

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Butylsenföl}}{CSN.C^4H^9} + 3NH^3 + 2AgNO^3 = Ag^2S + \underset{\text{Butylcyanamid}}{NC{-}NH.C^4H^9} + 2NH^4.NO^3$$

(115) (340)

entsprechen 340 g $AgNO^3$ 115 g Butylsenföl; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (= 0,0170 g $AgNO^3$) entspricht somit 0,00575 g Butylsenföl.

Angenommen, es seien zur Rücktitration des Silberüberschusses nach obigen Angaben 2,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung gebraucht worden, so würde sich der Gehalt an Butylsenföl in jenen 50 ccm Filtrat = 25 g *Spiritus cochleariae*, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht, als $2{,}5 \times 0{,}00575 = 0{,}014375$ g, oder als 0,0575 Proz. ergeben.

Guter Löffelkrautspiritus zeige einen Minimalgehalt von 0,0575 Proz. Butylsenföl. Da sich das Butylsenföl in verdünnter Lösung leicht zersetzt, so werde der Löffelkrautspiritus nicht über ein Jahr in kleinen, vollständig gefüllten Flaschen gut verschlossen aufbewahrt. Alter Löffelkrautspiritus gibt eine starke Schwefelsäureaktion.

Zur Identifizierung des d-Butylsenföls (Unterscheidung von Kunstprodukten) erwärme man 50 g Löffelkrautspiritus mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. in einem mit Steigrohr versehenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade, dampfe alsdann zur Trockne ein, nehme den Rückstand mit wenig Alkohol auf und lasse die filtrierte Lösung auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Die reinsten Kristalle des hierbei ausgeschiedenen d-Butylthioharnstoffs zeigen nach dem Trocknen im Exsikkator einen Schmelzpunkt von 125 bis 135° (J. Gadamer). Allylthioharnstoff (aus Allylsenföl gebildet) schmilzt bei 72 bis 74°, Normal-Butylthioharnstoff bei 97°, Isobutylthioharnstoff (aus sogenanntem künstlichen Löffelkrautöl, Isobutylsenföl, vom Siedep. 162° gebildet) bei 93,5°, sekundärer Butylthioharnstoff (aus echtem Löffelkrautöl gebildet) bei 136,5°, tertiärer Butylthioharnstoff bei 165°.

Isoamylsenföl: $CSN.C^5H^{11}$, siedet bei 183°.

Allylsenföl: $\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}$ oder $CH^2 = CH{-}CH^2.NCS$.

Molekulargewicht: 99 (*99,11 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 48,43; H: 5,08; N: 14,15; S: 32,34.)

Syn.: *Oleum sinapis aethereum*, Senföl, ätherisches Senföl, Isothiocyanallyl, Isosulfocyanallyl.

Geschichtliches. Das ätherische Senföl war bereits im 18. Jahrh. bekannt. Der Vorgang, auf welchem die Darstellung desselben aus dem

schwarzen Senfsamen beruht, wurde jedoch erst i. J. 1863 durch die Untersuchungen von Will und Körner und in jüngster Zeit durch die Arbeiten von J. Gadamer vollkommen klargelegt. Die künstliche Darstellung des Allylsenföls aus Jodallyl und Rhodankalium lehrte Zinin, sowie Berthelot und De Luca 1855.

Vorkommen. Das Allylsenföl bildet den fast ausschließlichen Bestandteil des aus dem schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra*) oder aus dem Sareptasenfsamen (*Sinapis juncea*) bereiteten ätherischen Öles. In mehr oder minder reinem Zustande, gemischt namentlich mit wechselnden Mengen von Diallylsulfid: $(C^3H^5)^2S$ (s. S. 747), findet es sich in dem ätherischen Öle der Meerrettigwurzel (*Cochlearia armoracia*). Das anscheinende Vorkommen des Allylsenföls in den wässerigen Destillaten der Wurzeln mancher Acaciaarten, des Krautes und der Samen von *Alliaria officinalis*, *Capsella bursa pastoris*, *Iberis amara*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus raphanistrum*, *Sisymbrium officinale* und anderer Cruciferen bedarf noch der Bestätigung. Die Wurzeln von *Reseda lutea* und *luteola* enthalten zwar ein Senföl (Phenyl-Äthylsenföl), jedoch kein Allylsenföl, das gleiche gilt von den fleischigen Wurzeln des Gartenrettigs, *Raphanus sativus*, sowie von *Brassica rapa var. rapifera*. Der weiße Senfsamen (*Sinapis alba*) liefert kein Allylsenföl, sondern Paraoxybenzylsenföl (s. dort). Die Samen von *Brassica napus* sollen bei der Einwirkung von Myrosin Crotonylsenföl: $C^4H^7.NCS$, ein bei 174° siedendes, nach Meerrettig und Allylsenföl riechendes Liquidum, liefern. Der entsprechende Crotonylthioharnstoff: $CS{<}^{NH^2}_{NH.C^4H^7}$, soll bei 64° schmelzen (Sjollema).

Das Allylsenföl ist in dem Senfsamen und in den im vorstehenden genannten Pflanzen, ebenso wie die sonstigen Senföle, nicht fertig gebildet vorhanden, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des fermentartigen, im Senfsamen usw. befindlichen Myrosins auf das in dem Samen des schwarzen und Sareptasenfes (nicht im weißen Senfe) und vermutlich auch in anderen, Allylsenföl liefernden Pflanzen enthaltene myronsaure Kalium (Sinigrin) bei Gegenwart von Wasser:

$$C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O = KHSO^4 + CSN.C^3H^5 + C^6H^{12}O^6$$

Myronsaures Kalium — Allylsenföl — Traubenzucker.

Wirkt Myrosin auf myronsaures Kalium bei 0° ein, so wird neben Allylsenföl auch eine sehr kleine Menge des isomeren Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$ (s. S. 832), gebildet.

Darstellung. a) Aus Senfsamen. 1 Tl. gepulverten, durch kaltes Auspressen zuvor von fettem Öle befreiten, schwarzen oder Sareptasenfsamens werde in einer gut verzinnten Destillierblase mit 6 Tln. kalten Wassers zu einer gleichmäßigen Masse angerührt und alsdann nach fünfstündigem Stehen so lange der Destillation unterworfen, als noch Öl übergeht. Nachdem sich das wässerige Destillat geklärt hat, sammle man das abgeschiedene Öl, entwässere es mit etwas wasserfreiem Chlorcalcium, rektifiziere es durch direkte Destillation (s. S. 172) und fange dabei die zwischen 148 und 152° übergehenden Anteile als reines Senföl gesondert auf. 1000 Tle. Senf liefern je nach dem Ursprung desselben 8 bis 11 Tle. reines Allylsenföl.

Das mit Senföl gesättigte, von dem abgeschiedenen Öl getrennte wässerige Destillat kann entweder als Wasser für die nächste Darstellung verwendet werden, oder man scheidet durch Zusatz von Kochsalz das darin gelöste Öl aus und vereinigt letzteres mit den freiwillig ausgeschiedenen Anteilen.

Die Bedingungen, unter denen eine vollständige Spaltung des in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kaliums eintritt, sind ähnlich denjenigen, welche die Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff aus bitteren Mandeln (s. S. 788) ermöglichen.

Kupferne, im Innern nicht verzinnte Destillierblasen sind zur Destillation von Senföl nicht anwendbar, da das Senföl durch die Berührung mit metallischem Kupfer eine teilweise Zersetzung erleidet:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{CSN.C^3H^5} + Cu = CuS + \underset{\text{Cyanallyl.}}{C^3H^5.CN}$$

Auch bei der Darstellung in verzinnten Destillierblasen erleidet bisweilen ein kleiner Teil des Allylsenföls eine Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Cyanallyl, sowie etwas Schwefelkohlenstoff[1]) gebildet wird. Letztere beiden Stoffe sind daher nicht nur in dem Rohsenföl vorhanden, sondern scheinen sich sogar auch in dem käuflichen, rektifizierten Senföl meist in geringer Menge zu finden, wenigstens enthält letzteres stets etwas Schwefelkohlenstoff (0,3 bis 0,5 Proz.).

b) Künstliches, aus Jodallyl. Um Senföl auf synthetischem Wege darzustellen, erhitze man in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 10 Tle. fein gepulverten, reinen Rhodankaliums mit 10 Tln. Alkohol und 17 Tln. reinen Jodallyls (s. S. 746) so lange im Wasserbade, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Jodkaliums mehr stattfindet:

$$\underset{\substack{\text{Jodallyl}\\(168)}}{C^3H^5J} + \underset{\substack{\text{Rhodankalium}\\(97)}}{CN.SK} = \underset{\substack{\text{Allylsenföl}\\(99)}}{CSN.C^3H^5} + \underset{\text{Jodkalium.}}{KJ}$$

Ist die Einwirkung beendet, so verdünne man den Kolbeninhalt mit Wasser, sammle das abgeschiedene Senföl, entwässere es mit wasserfreiem Chlorcalcium, unterwerfe es schließlich der Rektifikation und fange dabei nur die zwischen 148 und 152° konstant siedenden Anteile auf.

Findet die Einwirkung von Jodallyl auf Rhodankalium nur in der Kälte statt, so entsteht das dem Allylsenföl isomere Rhodanallyl: $CN.SC^3H^5$ (s. S. 832), welches jedoch schon beim Erwärmen im Wasserbade, abweichend von den übrigen Rhodanäthern, allmählich in Allylsenföl übergeht.

Zur künstlichen Darstellung des Allylsenföls dienen auch die Salze der Allylschwefelsäure, welche bei der trockenen Destillation mit einer äquivalenten Menge Rhodankaliums ebenfalls Senföl liefern, z. B.:

$$\underset{\text{Allylschwefels. Kalium}}{C^3H^5.KSO^4} + \underset{\text{Rhodankalium}}{CN.SK} = \underset{\text{Allylsenföl}}{C^3H^5.NCS} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K^2SO^4}$$

Die Allylschwefelsäure wird gebildet beim vorsichtigen, von sorgfältiger Abkühlung begleiteten Mischen gleicher Volume Allylalkohols und konzentrierter Schwefelsäure.

---

[1]) Worauf die Bildung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs aus Allylsenföl unter obigen Bedingungen beruht, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Vermutlich ist sie die Folge einer tiefer greifenden Zersetzung des Allylsenföls unter dem Einflusse des Wassers:

$$\underset{\text{Senföl}}{2\,CSN.C^3H^5} + 2\,H^2O = \underset{\text{Allylamin.}}{2\,C^3H^5.NH^2} + CO^2 + CS^2$$

Das synthetisch dargestellte Senföl enthält nach Pomeranz eine kleine Menge von Propenylsenföl: $CH^3—CH=CH.NCS$.

Eigenschaften. Das Allylsenföl ist ein optisch inaktives, farbloses, wasserhelles, bei der Aufbewahrung sich gelb färbendes Öl von sehr scharfem, zu Tränen reizendem Geruche und brennendem Geschmacke. Auf der Haut zieht es Blasen. Es siedet bei 149°. Das künstliche Senföl besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 1,020, das natürliche von 1,018 bis 1,025. Bei starker Abkühlung (— 80°) erstarrt dasselbe glasartig.

In Wasser löst sich das Allylsenföl nur sehr wenig (etwa 1 : 1000), dagegen ist es in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Am Lichte und unter Luftzutritt erleidet das Senföl allmählich eine Zersetzung, indem es sich rotbraun färbt und gelbe Flocken abscheidet. Derartiges altes Senföl färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid, namentlich in ätherischer Lösung, rot: Rhodanreaktion —.

Schüttelt man das Allylsenföl unter Abkühlung mit dem dreifachen Volumen konzentrierter reiner Schwefelsäure, so löst es sich, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid, ohne Färbung, als schwefelsaures Allylamin: $C^3H^5.NH^2, H^2SO^4$, auf:

$$CSN.C^3H^5 + H^2O = C^3H^5.NH^2 + COS.$$

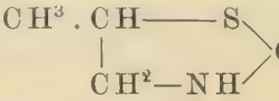
Salpetersäure wirkt heftig auf Allylsenföl ein, unter Bildung von Oxalsäure, Ameisensäure und harzartigen Produkten (Nitrosinapylharz, Nitrosinapylsäure).

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° wird das Allylsenföl unter Entwickelung von CO^2 und H^2S in Allylamin: $C^3H^5.NH^2$, verwandelt (s. S. 769). Mit Brom verbindet sich das Senföl (in abgekühlter Chloroformlösung) zu öligem, mit Wasserdämpfen flüchtigem Dibromsenföl: $C^3H^5Br^2.NCS$.

Alkoholische Kalilauge wirkt heftig auf Allylsenföl ein; neben Kaliumcarbonat und anderen Produkten wird hierbei Allyloxythiocarbaminsäure-Äthyläther: $CS<^{NH.C^3H^5}_{O.C^2H^5}$ (s. S. 834), als eine lauchartig riechende, bei 210 bis 215° siedende, ölige Flüssigkeit gebildet. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Allylsenföl mit Alkohol auf 100°.

Erwärmt man das Allylsenföl einige Zeit gelinde mit starker Ammoniakflüssigkeit, unter Zusatz von etwas Alkohol, so verschwindet der Senfölgeruch, und es wird, neben Spuren von Rhodanammonium, Allylthioharnstoff: $CS<^{NH.C^3H^5}_{NH^2}$ (Allylsulfocarbamid, Rhodallin, Thiosinamin), gebildet. Letzterer scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in farblosen, schwach lauchartig riechenden, bitter schmeckenden, bei 74° schmelzenden, rhombischen Prismen ab, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Als Fibrolysin ist ein Doppelsalz von Thiosinamin und Natriumsalicylat arzneilich empfohlen. Weißes, kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd geht das Thiosinamin in Allylcyanamid: $CN.NH.C^3H^5$ (Sinamin), über. Alkalisch reagierender, allmählich kristallinisch erstarrender Sirup, der leicht durch Polymerisation in Triallylmelamin: $C^3N^3(NH.C^3H^5)^3$ übergeht. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° geht das Thiosinamin durch molekulare Umlagerung in das Hydrochlorid des Propylen-

pseudothioharnstoffs:  , über, einer öligen, in

Wasser leicht löslichen, starken Base.

Mit Wasser und überschüssigem (1 Tl. Senföl, 10 bis 12 Tln. Bleihydroxyd) Bleihydroxyd längere Zeit erwärmt, geht das Allylsenföl in Diallylharnstoff: $CO(NH.C^3H^5)^2$ (Sinapolin), über, welcher in großen, bei 100° schmelzenden Blättern kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn das Allylsenföl mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt wird. Als Zwischenprodukt wird hierbei der bei 50° schmelzende Diallylthioharnstoff: $CS(NH.C^3H^5)^2$, gebildet.

Die alkoholische Lösung des Allylsenföls wird durch Quecksilberoxydulnitrat und durch Quecksilberchlorid weiß, sowie durch Silberlösung schwarzbraun gefällt. Eisenchlorid verursacht weder Fällung noch Färbung.

Schwermetalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, zersetzen das Allylsenföl, indem sie ihm den Schwefel entziehen und Cyanallyl bilden. Der Schwefel des Allylsenföls tritt überhaupt ziemlich leicht aus dem Senföl aus, so z. B. schon, wenn es längere Zeit mit Wasser aufbewahrt oder öfter damit destilliert wird.

Prüfung. Das Allylsenföl sei farblos oder doch nur blaßgelb gefärbt und sei in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff klar löslich. Es verflüchtige sich vollständig, wenn es (0,1 g) auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt wird. Es siede konstant zwischen 148 bis 152° (s. S. 172); Beimengungen von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Cyanallyl würden zum Teil bereits bei der Destillation im Wasserbade übergehen (Cyanallyl siedet bei 117 bis 118°), wogegen mercaptanartige Beimengungen erst über 152°, meist unter teilweiser Zersetzung, überdestillieren. Das spez. Gew. des Allylsenföls betrage bei 15° 1,018 bis 1,025; Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erhöhen, Alkohol, Cyanallyl (spez. Gew. 0,835 bei 15°), sowie viele ätherische und fette Öle erniedrigen dasselbe. Läßt man einige Tropfen des zu prüfenden Senföls in destilliertes Wasser fallen, so sinken dieselben im reinen Zustande sofort zu Boden, ohne sich dabei sofort zu trüben: Alkohol —. Schüttelt man eine Probe des zu prüfenden Senföls unter Abkühlen mit dem dreifachen Volumen konzentrierter reiner Schwefelsäure, so löse es sich ohne Braunfärbung vollkommen klar auf (s. oben); ätherische und fette Öle, welche dem Senföl zugesetzt wären, würden sich hierbei durch eine Färbung der Mischung anzeigen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dagegen als Öltropfen abscheiden. Die Lösung von reinem Senföl in konzentrierter Schwefelsäure verdickt sich nach mehrstündigem Stehen oder erstarrt zum Teil kristallinisch, ohne sich jedoch dabei zu färben.

Die alkoholische Lösung des Senföls (1 : 10) werde auf Zusatz einer kleinen Menge Eisenchloridlösung nicht gefärbt: Phenolartige Stoffe, Gaultheriaöl —.

Schüttelt man 3 g Senföl mit 3 g Alkohol von 90 Proz. und 6 g Ammoniak von 10 Proz. in einem Kölbchen, so klärt sich die Flüssigkeit in der

Kälte nach einigen Stunden, rasch bei 50°, unter Bildung von Thiosinamin. Verdampft man, nach dem vollständigen Verschwinden des Senfölgeruches, diese Lösung allmählich in einem gewogenen Schälchen und trocknet den Rückstand im Wasserbade bis zum konstanten Gewichte, so verbleibt bei reinem Senföl ein Rückstand von 3,25 bis 3,5 g Thiosinamin. Letzteres zeige nur schwach lauchartigen, durchaus nicht scharfen oder mercaptanartigen Geruch und löse sich in der doppelten Menge warmen Wassers zu einer neutral reagierenden, nur wenig bitter schmeckenden Flüssigkeit auf.

Über eine weitere quantitative Bestimmung des Senfölgehaltes im käuflichen *Oleum Sinapis* siehe unten unter *Spiritus Sinapis*, welcher zu diesem Zwecke 1 + 49 daraus zu bereiten ist.

Um Schwefelkohlenstoff im Senföl nachzuweisen, erhitze man 5 bis 10 g davon einige Zeit im Wasserbade in einer mit Kühlvorrichtung versehenen kleinen Retorte, spüle alsdann das Kühlrohr, welches während der Destillation in einige Tropfen Alkohol eintaucht, noch mit wenig absolutem Alkohol nach, mische damit das Destillat, füge letzterem hierauf etwas alkoholische Kalilösung zu und erwärme gelinde. Nach dem Erkalten der Mischung säure man dieselbe mit Essigsäure an, verdünne sie mit dem gleichen Volum Wasser und füge etwas Kupfersulfatlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff tritt alsdann entweder sofort oder nach mehrstündigem Stehen eine Abscheidung von gelbem xanthogensaurem Kupferoxydul ein (s. S. 654). Die im normalen Senföl vorhandenen kleinen Schwefelkohlenstoffmengen (0,3 bis 0,5 Proz.) sind unter obigen Bedingungen nicht nachweisbar. Dieselben werden erst dann durch die Xanthogensäurereaktion angezeigt, wenn man zur Prüfung 50 g und mehr Senföl anwendet, durch letzteres, während des Erhitzens im Wasserbade, einen langsamen Luftstrom leitet und die Mündung des Kühlrohres direkt in alkoholische Kalilösung eintauchen läßt.

Um den Schwefelkohlenstoff im Senföl quantitativ zu bestimmen, kann man bei Gegenwart von etwas beträchtlicheren Mengen dieses Verfälschungsmittels einfach das Destillat wägen, welches eine größere, genau gewogene Menge Senföl beim Erhitzen im Wasserbade, unter sorgfältiger Abkühlung des Destillats, liefert. Kleinere Mengen von Schwefelkohlenstoff können in dem Senföl leicht in folgender Weise bestimmt werden: In einer mit Kühlvorrichtung versehenen tubulierten Retorte erhitze man 10 bis 50 g des zu prüfenden Senföls im Wasserbade und leite während des Erhitzens einen langsamen Luftstrom durch das Öl. Die Mündung des Kühlrohres tauche direkt in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat. Um das durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gebildete xanthogensaure Kalium (s. oben) quantitativ zu bestimmen, neutralisiere man die alkalische Flüssigkeit genau mit verdünnter Essigsäure und lasse alsdann unter kräftigem Umschwenken aus einer Bürette so lange $^1/_{20}$-Normal-Kupfersulfatlösung (12,48 g $CuSO^4 + 5\,H^2O$ auf 1000 ccm) zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung, die mit Essigsäure schwach angesäuert ist (auf einer Porzellanplatte), durch die entstehende rotbraune Färbung einen geringen Überschuß von Kupfersulfat erkennen läßt. Aus der verbrauchten Menge der Normallösung, von welcher 1 ccm 0,0076 g CS^2 entspricht, läßt sich dann die Gesamtmenge des letzteren berechnen (2 Mol. $CuSO^4 + 5\,H^2O = 499{,}2$ Gewtle. entsprechen unter diesen Bedingungen 4 Mol. xanthogensaurem Kalium oder 4 Mol. $CS^2 = 304$ Gewtln.).

Es findet dieses eine Erklärung dadurch, daß das zunächst gebildete braunschwarze Cuprixanthogenat (I) sehr schnell in gelbes Cuproxanthogenat (II) und Äthylxanthogendisulfid (III) übergeht:

$$2\left[S = C<^{O.C^2H^5}_{S}\right]^2 Cu = \left[S = C<^{O.C^2H^5}_{S}\right]^2 Cu^2 + \left[S = C<^{O.C^2H^5}_{S}\right]^2$$

I. II. III.

Sehr kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff können nach A. W. Hofmann noch durch Überführung desselben in die Verbindung mit Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3 + CS^2$, quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man 50 bis 100 g des zu prüfenden Senföls in einer tubulierten Retorte im Wasserbade. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung, und an diese reihen sich drei weite Reagenzgläser, welche zunächst Natronlauge und auf dieser schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, enthalten. Durch das erwärmte Senföl leite man alsdann einen langsamen Strom trockener Kohlensäure, welche den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so scheiden sich alsbald in der Triäthylphosphinlösung morgenrote Kristalle der Verbindung $P(C^2H^5)^3 + CS^2$ aus. Der Versuch selbst ist alsdann mehrere Stunden lang fortzusetzen. Tritt Rötung in dem dritten Reagenzglase ein, so ist dies ein Zeichen, daß die Triäthylphosphinlösung in den vorhergehenden verbraucht und daher zu erneuern ist. Die Gesamtmenge der ausgeschiedenen Kristalle ist schließlich auf einem gewogenen Filter zu sammeln, im Vakuum zu trocknen und zu wägen. 100 Gewtle. dieser Verbindung entsprechen 39,1 Gewtln. Schwefelkohlenstoff.

Das Allylsenföl findet besonders in Gestalt von Senfspiritus (1 Tl. Senföl, 49 Tle. Alkohol von 90 Proz.) als äußerliches Arzneimittel Verwendung. Das aus Senfsamen dargestellte Senföl und die künstlich aus Jodallyl oder aus allylschwefelsauren Salzen bereiteten Senföle sind bei genügender Reinheit vollkommen identisch und daher auch von gleicher Wirksamkeit. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt jedoch nur das naturelle Senföl verwenden.

Das Allylsenföl werde in wohl verschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Senfölgehaltes im *Spiritus Sinapis* bringe man 5 ccm davon (bei einem spez. Gew. von 0,835 = 4,175 g) in einen 100 ccm-Kolben, füge 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. zu, und erhitze das Gemisch, nach dem Einpassen eines 1 m langen Steigrohres eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten, Auffüllen mit Wasser zur Marke und Absetzenlassen des gebildeten Schwefelsilbers, filtriere man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß, messe hierauf 50 ccm des klaren Filtrates ab, füge 6 ccm Salpetersäure von 25 Proz. zu und titriere schließlich die Menge des unverändert gebliebenen Silbernitrats mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung, unter Anwendung von 1 ccm Eisenalaunlösung als Indikator, zurück (s. I. anorg. Tl., S. 1100).

Nach den Gleichungen:

a) $$CSN.C^3H^5 + NH^3 = CS<^{NH^2}_{NH.C^3H^5}$$

(99) Thiosinamin

b) $$CS<^{NH^2}_{NH.C^3H^5} + 2AgNO^3 + 2NH^3 = Ag^2S + \begin{matrix} CN \\ | \\ NH.C^3H^5 \end{matrix} + 2NH^4.NO^3$$

(340) Allylcyanamid

entsprechen 340 g $AgNO^3$ 99 g Allylsenföl; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (= 0,017 g $AgNO^3$) entspricht somit 0,00495 g Allylsenföl.

Angenommen, es seien zur Rücktitration des Überschusses an Silbernitrat 16,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung unter obigen Bedingungen verbraucht worden, so würden, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht, 25 — 16,6 = 8,4 der letzteren durch das in 50 ccm Filtrat = 2,0875 g *Spiritus Sinapis* enthaltene Senföl im Sinne obiger Gleichungen zur Bildung von Ag^2S verbraucht sein. Der Gehalt an Allylsenföl würde somit in jenen 2,0875 g Senfspiritus 8,4 × 0,00495 = 0,04158 g oder 1,992 Proz. betragen.

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* sollen unter obigen Bedingungen nicht mehr als 17,2 und nicht weniger als 16.6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zur Rücktitration verbraucht werden. Bei einem Verbrauche von 17,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung würden somit 25 — 17,2 = 7,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung durch das vorhanden gewesene Senföl verbraucht sein, dessen Menge würde daher 7,8 × 0,00495 = 0,03861 g in 2,0875 g *Spiritus Sinapis*, oder 1,849 Proz. betragen.

Soll obige Prüfungsmethode zur Bestimmung des Allylsenföls im käuflichen *Oleum Sinapis* dienen, so bereite man sich aus letzterem einen *Spiritus Sinapis* durch Lösen von 2 g in 98 g Alkohol von 90 Proz. und verfahre dann, wie im vorstehenden angegeben ist. In obigen Beispielen würden die angewendeten 2 g *Oleum Sinapis* 1,992 g bzw. 1,849 g oder 99,60 bzw. 92,45 Proz. reinen Allylsenföls enthalten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die guten Handelssorten des *Oleum Sinapis* durchschnittlich 97 Proz. reines Allylsenföl enthalten.

Damit sich obige Reaktionen glatt in der angegebenen Weise vollziehen, ist die Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Silbernitrat erforderlich.

Zur Bestimmung des Senföls im Senfpapier messe man ein Blatt davon, notiere den Flächeninhalt, zerschneide es dann in 20 bis 30 Streifen und übergieße letztere in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 50 ccm Wasser von 20 bis 25°. Unter sanftem Umschwenken läßt man alsdann genau zehn Minuten lang stehen, unterbricht dann die Einwirkung durch Zusatz von 5 ccm Alkohol und destilliert, unter Anwendung eines Liebigschen Kühlers, 20 bis 25 ccm ab. Das Destillat werde direkt in 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3, denen in einem 100 ccm-Kolben 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zugesetzt sind, derartig aufgefangen, daß das Kühlrohr in diese Mischung eintaucht und hierauf das Gemisch, nach dem Einpassen eines 1 m langen Steigrohres, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten, Auffüllen mit Wasser zur Marke und Absetzenlassen des gebildeten Schwefelsilbers, filtriere man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß, messe hierauf 50 ccm des klaren Filtrates ab, füge 6 ccm Salpetersäure von 25 Proz. zu und titriere schließlich den Silbernitratüberschuß, wie oben angegeben, mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zurück.

Angenommen, es seien zu dieser Rücktitration 3,8 ccm $^1/_{10}$-Rhodanammoniumlösung verbraucht worden, so würde die ganze, 100 ccm betragende Menge Flüssigkeit 7,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung erfordern; es würden zur Bildung von Schwefelsilber somit verbraucht sein 10 — 7,6 = 2,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung = 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung ist. Wie oben erörtert, entspricht jedoch 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung 0,00495 g Allylsenföl, es würden daher 2,4 × 0,00495 = 0,01188 g Allylsenföl von dem angewendeten Senfpapier

geliefert sein. Die auf diese Weise ermittelte Menge an reinem Senföl ist schließlich noch auf eine Fläche von 100 qcm umzurechnen, falls das in Untersuchung genommene Blatt Senfpapier nicht schon diesen Flächeninhalt besaß.

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* verlangt, daß 100 qcm Senfpapier unter obigen Bedingungen 0,011 88 g Senföl liefern sollen.

Die guten Senfpapiere lieferten früher unter obigen Bedingungen 0,020, die jetzigen liefern meist nur 0,015 g und weniger Senföl.

Die Menge des auf einem Blatte Senfpapier enthaltenen Senfmehles kann durch Abschaben und Wägen leicht ermittelt werden. Sie betrage 1,5 g für 100 qcm.

Zur Bestimmung des Senfölgehaltes im Senfsamen rühre man 10 g davon in gepulvertem Zustande mit 50 g Wasser in einem geräumigen Rundkolben gleichmäßig an, lasse die Mischung zwei Stunden lang bei 20 bis 25° stehen und destilliere durch Einleiten von Wasserdämpfen, die in einem zweiten Kolben entwickelt und durch die im Wasserbade erhitzte Senfmehlmischung geleitet werden, etwa 100 ccm ab. Das Destillat ist direkt in einem, in einem 200 ccm-Kolben befindlichen Gemisch aus 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. und 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat, in welches das Kühlrohr eintaucht, aufzufangen. Am Schluß der Destillation füge man der Senfmehlmischung 10 ccm Alkohol zu und destilliere, zur Entfernung des in dem Kühlrohr haftenden Senföls, noch etwa 20 ccm ab. Um Verluste an Senföl zu verhüten, bringe man den die Senfmehlmischung enthaltenden Kolben schon während der zweistündigen Digestion mit der vorgelegten Silbernitratlösung in der angegebenen Weise in Verbindung. Das auf diese Weise erhaltene Destillat werde, nach dem Einpassen eines 1 m langen Steigrohres 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fülle man die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke auf und verwende schließlich 100 ccm des klaren Filtrates (= 5 g Senfmehl) zur Titration, wie oben angegeben ist. Das Senfmehl liefert je nach Provenienz 0,8 bis 1,1 Proz. Senföl.

Bei der Bestimmung des Senfölgehaltes der Rapssamen, der Rapskuchen oder ähnlicher Materialien, erwärme man 10 g des betreffenden Pulvers, zur Erzielung gleichmäßiger, richtiger Resultate (Mecke), zunächst eine halbe Stunde lang auf 70°, rühre dann dasselbe mit der fünffachen Menge Wasser an, lasse die Mischung fünf Stunden lang bei 20 bis 25° stehen und verfahre sonst, wie oben erörtert ist. Die Rapskuchen liefern 0,2 bis 0,3 Proz. Senföl.

q) Amidderivate der Kohlensäure.

Je nachdem in der zweibasischen Kohlensäure: $CO(OH)^2$, ein oder zwei Hydroxyle durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultieren Verbindungen, die man als Carbaminsäure und als Harnstoff bezeichnet:

$CO<^{OH}_{OH}$	$CO<^{NH^2}_{OH}$	$CO<^{NH^2}_{NH^2}$
Kohlensäure	Carbaminsäure	Harnstoff.

Carbaminsäure: $CO<^{NH^2}_{OH}$, Amidokohlensäure, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Calciumsalz kommt nach Drechsel im Blut und Harn des Pferdes, nach Nencki auch im Hundeharn und im menschlichen Harn, namentlich nach Genuß kalkreicher Nahrung (Abel-Muirhead),

vor. Das Ammoniumsalz, welches durch direkte Vereinigung von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak gebildet wird:

$$2NH^3 + CO^2 = CO<^{NH^2}_{O(NH^4),}$$

findet sich im käuflichen Ammoniumcarbonat und kann daraus isoliert werden (s. I. anorg. Tl., S. 660). Auch in der ammoniakalischen Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats sind kleine Mengen von carbaminsaurem Ammonium enthalten. Am zweckmäßigsten wird das carbaminsaure Ammonium gewonnen durch Zusammeneinleiten von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak in absoluten Alkohol. Es bildet eine weiße, kristallinische Masse, die beim Erwärmen (50 bis 60°) in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt, welche beim Abkühlen sich jedoch wieder vereinigen. Mit Wasser bildet es neutrales Ammoniumcarbonat. Das carbaminsaure Calcium: $(NH^2—CO.O)^2Ca + {}^1/_2H^2O$, bildet kleine, leicht zersetzliche, vierseitige Prismen.

Die **Äther der Carbaminsäure:** $CO<^{NH^2}_{OR}$ (R = einwertiges Alkoholradikal), welche als **Urethane** bezeichnet werden, entstehen nach Cahours durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther (s. S. 652) und nach Dumas auf Chlorkohlensäureäther (s. S. 653), z. B.:

$$CO<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + NH^3 = CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5} + C^2H^5.OH$$

Kohlensäure-Äthyläther — Äthylurethan

$$CO<^{Cl}_{OCH^3} + NH^3 = CO<^{NH^2}_{O.CH^3} + HCl$$

Chlorkohlensäure-Methyläther — Methylurethan.

Die Urethane entstehen ferner beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit einatomigen Alkoholen auf 120 bis 130° (Bunte), z. B.:

$$CO<^{NH^2}_{NH^2,HNO^3} + C^2H^5.OH = NH^4.NO^3 + CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5}$$

Harnstoffnitrat — Äthylurethan.

Die Urethane sind kristallinische, flüchtige Verbindungen, die sich in Wasser, Alkohol und Äther mit neutraler Reaktion lösen. Starke Basen zersetzen sie in kohlensaure Salze, Ammoniak und Alkohole. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefern sie Harnstoff. Mit Aldehyden verbinden sich die Urethane unter Austritt von Wasser (s. unten).

Methylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.CH^3}$, Urethylan, bildet leicht lösliche, längliche, tafelförmige Kristalle, welche bei 52° schmelzen und bei 177° ohne Zersetzung sieden.

Äthylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5}$, gewöhnlich schlechtweg **Urethan** genannt, bildet farblose, säulenförmige Kristalle oder Blättchen, welche bei 51 bis 52° schmelzen und bei 180° ohne Zersetzung sieden. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 Tl. Wasser, 0,6 Tln. Alkohol, 1 Tl. Äther, 1,5 Tln. Chloroform, 3 Tln. Glycerin, 20 Tln. Olivenöl. Als Schlafmittel empfohlen. Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, Zufügen der berechneten Menge Salpeter und Ausschütteln der auf Eis gegossenen Mischung mit Äther, resultiert das bei 64° schmelzende Nitrourethan: $CO<^{NH.NO^2}_{O.C^2H^5}$. Letzteres geht durch Einwirkung von KOH (in Methylalkohol gelöst) in nitrocarbaminsaures Kalium: $NO^2.NH—CO.OK$, über, welches durch Eintragen

in ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure in CO^2 und Nitramid: $NO^2.NH^2$, zerfällt. Das Nitramid wird durch Ausschütteln mit Äther in wasserhellen, bei 72° schmelzenden Prismen erhalten.

Methyl-Äthylurethan: $CO<^{NH.CH^3}_{O.C^2H^5}$, durch Einwirkung von Methylamin auf Chlorkohlensäure-Äthyläther gebildet, ist eine bei 170° siedende Flüssigkeit. Salpetrige Säure führt dasselbe in eine flüssige Nitrosoverbindung über, die beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge Diazomethan: $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CH^2$, liefert. Letzteres ist ein gelbes, geruchloses, sehr giftiges Gas, welches Haut, Augen und Lungen heftig angreift.

Normal-Propylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^3H^7}$, schmilzt bei 53°, Isoamylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^5H^{11}}$, bei 60°.

Als Hedonal wird das Urethan des tertiären Amylalkohols: $CO<^{NH^2}_{O.C^5H^{11}}$, als Hypnoticum arzneilich angewendet. Farblose, bei 75° schmelzende Kristalle von pfefferminzartigem Geschmacke, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser.

Äthyliden-Urethan: $CH^3—CH<^{NH—CO.OC^2H^5}_{NH—CO.OC^2H^5}$, entsteht durch Lösen von Äthylurethan in Aldehyd und Zufügen von wenig Wasser und etwas Salzsäure. Die Bildung der neuen Verbindung erfolgt plötzlich, unter starker Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten ist das Reaktionsprodukt aus heißem Wasser umzukristallisieren.

$$CH^3—CH:O + 2NH^2—CO.OC^2H^5 = H^2O + CH^3—CH<^{NH.CO.OC^2H^5}_{NH.CO.OC^2H^5}$$

Atlasglänzende, bei 126° schmelzende Blättchen, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther sind.

Chloral-Urethan: $CCl^3—CH<^{OH}_{NH—CO.OC^2H^5}$, **Uralin,** wird erhalten durch Lösen von Äthylurethan in Chloral oder in geschmolzenem Chloralhydrat und Versetzen der Lösung mit starker Salzsäure. Die nach 24 Stunden erstarrte Masse wird dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert:

$$CCl^3—CH:O + NH^2—CO.OC^2H^5 = CCl^3—CH<^{OH}_{NH—CO.OC^2H^5}.$$

Blätterige, in Wasser unlösliche, bei 103° schmelzende Masse, welche in Alkohol und in Äther leicht löslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird das Chloralurethan in seine Komponenten gespalten.

Prüfung der Urethane. Die Reinheit der zum Teil arzneilich angewendeten Urethane ergibt sich durch das Äußere, die Flüchtigkeit, den richtigen Schmelzpunkt und die neutrale Löslichkeit in Wasser, bezüglich in Alkohol und in Äther. Die wässerige, bezüglich alkoholische Lösung (1 : 10) werde durch Silbernitrat nicht verändert. Konzentrierte Schwefelsäure bräune sich beim Schütteln mit den Urethanen in der Kälte nicht.

Über das Europhen, Neurodin und Thermodin siehe Benzolderivate.

Harnstoff: $CO<^{NH^2}_{NH^2}$.

Molekulargewicht: 60 (*60,03 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 20,0; O: 26,66; N: 46,67; H: 6,67.)

Syn.: *Urea, Ureum*, Carbamid, Carbonylamid, Carbonyldiamid.

Geschichtliches. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle als ein eigentümlicher Bestandteil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben. Im reinen Zustande stellten ihn jedoch erst Fourcroy und Vauquelin (1799) dar. Seine Zusammensetzung lehrten Liebig und Wöhler kennen. I. J. 1828 wurde der Harnstoff von Wöhler aus cyansaurem Ammonium künstlich dargestellt und hierdurch in schlagender Weise bewiesen, daß organische Verbindungen auch außerhalb des lebenden Organismus erzeugt werden können.

Vorkommen. Der Harnstoff ist ein Bestandteil des Harnes aller Säugetiere, besonders der Fleischfresser; ferner der fleischfressenden Vögel und Reptilien, sowie der Exkrete mancher anderer Tiere. Der menschliche Harn enthält 1,5 bis 2 Proz. Harnstoff; bei gemischter Kost gelangen 20 bis 30 g pro Tag bei den Erwachsenen durch den Harn zur Ausscheidung. In geringerer Menge als im Harne findet sich der Harnstoff noch in vielen tierischen Flüssigkeiten und Geweben, wie z. B., in der Glasflüssigkeit des Auges (Millon), in den Muskeln (Frerichs, Picard), in der Leber (Heynsius), im Blute (Picard) (besonders der Haifische, v. Schroeder), in der Milch (Lefort), in der Galle (Popp), im Speichel (Pettenkofer), im Fruchtwasser (Picard), im Chylus, in der Lymphe (Wurtz), im Schweiße (Schottin) usw.

Im Pflanzenreiche findet sich der Harnstoff (2 bis 3 Proz.) in *Lycoperdon Bovista* und *L. gemmatum*, und zwar sowohl in dem unreifen als auch in dem reifen Material (M. Bamberger, A. Landsiedl, E. Schmidt, R. Gaze).

Der Harnstoff entsteht im tierischen Organismus als das wichtigste Endprodukt des Eiweißstoffwechsels, und zwar zum kleinen Teil durch direkten Zerfall der Eiweißstoffe, zum größten Teil indirekt aus ihren Spaltungsprodukten. Nach v. Schroeder beteiligt sich an der Harnstoffbildung, neben anderen Organen, hauptsächlich die Leber; als Ausscheidungsorgane kommen besonders die Nieren in Betracht.

Harnstoff bildet sich bei einer großen Anzahl von chemischen Reaktionen, so z. B.: durch molekulare Umlagerung des cyansauren Ammoniums beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung (Wöhler); bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf Kohlensäureäther und auf Urethane (Natanson); durch Erhitzen von kohlensaurem und von carbaminsaurem Ammonium auf 130 bis 140° (Basarow); durch Einleiten von Kohlenoxysulfid: COS, in starkes wässeriges Ammoniak (E. Schmidt); bei der Oxydation der Harnsäure (Liebig, Wöhler), des Guanins und Xanthins (Strecker); bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf Kreatin (Liebig), Arginin (Likiernik) und Allantoin (Baeyer); bei der Spaltung des Arginins durch die

fermentartige Arginase (Kossel, Dakin); durch Kochen von Guanidin und dessen Salzen mit Barytwasser (Baumann); bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyanamid in ätherischer Lösung (Cloëz, Cannizaro); bei der Einwirkung von $KMnO^4$ auf Cyankalium in saurer Lösung (Baudrimont), sowie auf Thioharnstoff in neutraler Lösung (Maly); beim Einleiten von Kohlenoxyd in ammoniakalische Kupferchlorürlösung (Jouve), bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd und Ammoniak oder beim Erhitzen dieser Gase bei Gegenwart von Platin (Jackson) usw.

Darstellung. 1. Aus Harn. Zur Sirupkonsistenz eingedampfter, von ausgeschiedenem Chlornatrium durch Kolieren befreiter Harn werde unter sorgfältiger Abkühlung mit dem zwei- bis dreifachen Volum starker, von salpetriger Säure freier Salpetersäure allmählich gemischt und die Mischung hierauf sechs Stunden beiseite gestellt. Von dem ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoffe entferne man alsdann möglichst die braune Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen, löse ihn hierauf in wenig kochendem Wasser und scheide ihn nach dem Erkalten von neuem durch starke Salpetersäure ab. Die nach sechsstündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle sauge und presse man abermals ab, löse sie alsdann in heißem Wasser, entfärbe die Lösung durch reine Tierkohle und verdunste sie hierauf mit überschüssigem, fein verteiltem Baryumcarbonat zur Trockne. Aus dem so erzielten Rückstande ist sodann der Harnstoff:

$$\underset{\text{Salpeters. Harnstoff}}{2[CO(NH^2)^2, HNO^3]} + BaCO^3 = Ba(NO^3)^2 + \underset{\text{Harnstoff}}{2CO(NH^2)^2} + CO^2 + H^2O,$$

durch siedenden Alkohol zu extrahieren, die erzielte Lösung nochmals durch reine Tierkohle zu entfärben und schließlich zur Kristallisation einzudampfen.

2. Künstliche Darstellung. 8 Tle. entwässerten gelben Blutlaugensalzes werden mit 3 Tln. reinen Kaliumcarbonats gemischt, in einem eisernen Grapen zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse 15 Tle. Mennige in sehr kleinen Mengen allmählich eingetragen. Die gleichmäßige Schmelze werde alsdann ausgegossen, nach dem Erkalten zerkleinert, das gebildete cyansaure Kalium mit Wasser extrahiert und die so erzielte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 8 Tln. Ammoniumsulfat gemischt. Nachdem durch Eindampfen auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen die größte Menge des gebildeten Kaliumsulfats:

$$\underset{\text{Cyansaures Kalium}}{2CNOK} + (NH^4)^2SO^4 = \underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{2CNO(NH^4)} + K^2SO^4$$

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{CNO.NH^4} = \underset{\text{Harnstoff,}}{CO(NH^2)^2}$$

entfernt worden ist, verdunste man die Lösung zur Trockne, ziehe den Rückstand mit starkem, siedendem Alkohol aus und verdampfe die alkoholische Lösung zur Kristallisation. 8 Tle. Blutlaugensalz liefern etwa $4^1/_2$ Tle. Harnstoff (Wöhler, Clemm).

Bisweilen enthält der wässerige Auszug der Schmelze noch eine kleine Menge Ferricyankalium. Letzteres entferne man vor dem Zusatz des Ammoniumsulfats durch etwas Eisenvitriollösung, da es anderenfalls als Ferricyanammonium leicht den Harnstoff verunreinigt.

3. Technisch wird der Harnstoff durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Phenylcarbonat gewonnen (Hentschel):

$$CO(O.C^6H^5)^2 + 2NH^3 = CO(NH^2)^2 + 2C^6H^5.OH$$
Phenylcarbonat Harnstoff Phenol.

Das Phenylcarbonat entsteht in fast theoretischer Menge beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, in eine Lösung von Phenol in einer äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge. Zur Überführung in Harnstoff schmilzt man das Phenylcarbonat im Wasserbade und leitet einen starken Strom trockenen Ammoniakgases ein. Sobald letzteres nicht mehr absorbiert wird, gießt man die Schmelze in heißes Wasser, trennt die wässerige Lösung vom ausgeschiedenen Phenol und dampft dieselbe zur Kristallisation ein.

Eigenschaften. Der Harnstoff kristallisiert in langen, farb- und geruchlosen, neutral reagierenden Prismen von kühlendem, salpeterartigem Geschmacke. Das spez. Gew. der Kristalle beträgt 1,35. An trockener Luft verändern sie sich nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Harnstoff in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter starker Wärmebindung auf; an Alkohol von 90 Proz. erfordert er bei 15° fünf Teile, an siedendem Alkohol einen Teil zur Lösung. In Äther ist er fast unlöslich.

Erhitzt, schmilzt der Harnstoff bei 132°; bei höherer Temperatur (150 bis 160°) zersetzt er sich unter Ammoniakentwickelung; die anfänglich geschmolzene Masse verwandelt sich allmählich in einen festen Rückstand, welcher aus einem Gemische von Cyanursäure, Biuret und Ammelid besteht. Bei längerem Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt, noch mehr im Vakuum, sublimiert ein Teil des Harnstoffs ohne Zersetzung. Wird die wässerige Harnstofflösung gekocht, so geht der Harnstoff unter Aufnahme von Wasser langsam in Ammoniumcarbonat über:

$$CO(NH^2)^2 + 2H^2O = (NH^4)^2CO^3.$$

Schneller erfolgt diese Umsetzung beim Erhitzen der wässerigen Harnstofflösung über 100° oder auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung fermentartig wirkender Stoffe — bei der Fäulnis des Harns —. Auch beim Kochen mit ätzenden Alkalien und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Harnstoff in Ammoniumcarbonat, bezüglich dessen Zersetzungsprodukte, verwandelt:

$$CO(NH^2)^2 + 2KOH = 2NH^3 + K^2CO^3$$
$$CO(NH^2)^2 + 2H^2SO^4 + H^2O = 2(NH^4)HSO^4 + CO^2.$$

Wird $^1/_{10}$-Normal-Harnstofflösung längere Zeit auf 100° erhitzt, so lagern sich 4 bis 5 Proz. des Harnstoffs zu Ammoniumcyanat um.

Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff in CO^2, N und H^2O:

$$CO(NH^2)^2 + N^2O^3 = CO^2 + 4N + 2H^2O.$$

Die gleiche Zersetzung bewirken unterbromigsaures und unterchlorigsaures Natrium. Chlorgas und auch Bromdampf führen den Harnstoff in Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, über, wenn sie über denselben im geschmolzenen Zustande geleitet werden:

$$6[CO(NH^2)^2] + 6Cl = 2C^3N^3O^3H^3 + 4NH^4Cl + 2HCl + 2N.$$

Der Harnstoff besitzt die Fähigkeit, sich mit Säuren, Basen, sowie auch mit Salzen zu kristallisierbaren Verbindungen zu vereinigen.

Obgleich sich der Harnstoff als Diamin von zwei Molekülen Ammoniak ableitet — er ist als ein Diamin des Carbonyls: CO, aufzufassen: $N^2H^4:CO$, daher die Bezeichnung Carbonylamid oder Carbamid —, so vereinigt er sich doch nur mit je einem Molekül einer einbasischen Säure, und zwar durch direkte Addition, zu Salzen. Es findet die Einsäurigkeit des Harnstoffs darin eine Erklärung, daß die elektronegative Carbonylgruppe: CO, den elektropositiven, basischen Charakter der einen Amidgruppe: NH^2, aufhebt, so daß nur die andere Amidgruppe noch in genügendem Grade ihre basische Natur bewahrt.

Die Salze des Harnstoffs zeigen alle saure Reaktion. Sie besitzen ferner große Neigung, namentlich in wässeriger Lösung, zu zerfallen in Ammoniaksalz, Kohlensäureanhydrid und freien Harnstoff.

Der salzsaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HCl$, ist zerfließlich. Der salpetersaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2.HNO^3$, ist von den Harnstoffsalzen das beständigste und charakteristischste. Er wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch starke Salpetersäure in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rhombischen oder in sechsseitigen Tafeln gefällt. In kalter Salpetersäure ist er schwer löslich. Beim Umkristallisieren aus Wasser oder aus Salpetersäure wird er nicht verändert. Durch Lösen des salpetersauren Harnstoffs in konzentrierter Schwefelsäure und Aufgießen dieser Lösung auf Eis scheidet sich Nitroharnstoff: $NO^2.NH—CO—NH^2$, als schwer lösliches Kristallpulver aus. Oxalsaurer Harnstoff: $2CO(NH^2)^2.C^2H^2O^4+2H^2O$, wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch Oxalsäure in langen, dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Phosphorsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2.H^3PO^4$, bildet leicht lösliche, rhombische Kristalle. Salicylsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2.C^7H^6O^3$, Schmelzp. 122°, und $CO(NH^2)^2.2C^7H^6O^3$, Schmelzp. 115°, wird als **Ursal,** chinasaurer Harnstoff: $2CO(NH^2)^2.C^7H^{12}O^6$, Schmelzp. 107°, als **Urol** oder **Urocol** bezeichnet. **Urisolvin** ist nur ein Gemisch aus Harnstoff und saurem Lithiumcitrat.

Von Metalloxydverbindungen des Harnstoffs sind nur solche mit Quecksilberoxyd: $CO(NH^2)^2+HgO$ und $CO(NH^2)^2+1^1/_2HgO$, und mit Silberoxyd: $CO(NHAg)^2$, nach Kutscher und Otori, bekannt.

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen werden beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Komponenten erhalten.

Harnstoff-Chlornatrium: $[CO(NH^2)^2+NaCl+H^2O]$, kristallisiert aus eingedampftem menschlichem Harne in glänzenden Prismen aus. Harnstoff-Silbernitrat: $[CO(NH^2)^2+AgNO^3]$, bildet rhombische Prismen.

Harnstoffchlorid: $Cl—CO—NH^2$, Carbaminsäurechlorid, entsteht bei der Einwirkung von $COCl^2$ auf NH^4Cl bei 400°. Stechend riechende, zu langen Nadeln erstarrende Flüssigkeit. Schmelzp. 50°. Zerfällt beim Sieden (61 bis 62°) in HCl und Cyansäure.

Versetzt man eine mäßig verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Konzentration wechselt, z. B.:

$$[2CO(NH^2)^2+Hg(NO^3)^2+HgO];\ [2CO(NH^2)^2+Hg(NO^3)^2+2HgO];$$
$$[2CO(NH^2)^2+Hg(NO^3)^2+3HgO].$$

Auf dieser Fällbarkeit durch Quecksilberoxydnitrat beruht die maßanalytische Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig (s. Harn).

Die vier Wasserstoffatome des Harnstoffs können entweder ganz oder nur teilweise durch Alkoholradikale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche man als substituierte Harnstoffe bezeichnet, sind bis jetzt noch nicht direkt aus dem Harnstoff selbst dargestellt worden. Sie entstehen dagegen leicht indirekt durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die schwefelsauren Salze primärer oder sekundärer Monamine, oder durch Umsetzung der Cyansäureäther mit Ammoniak und Aminbasen, z. B.:

$$2\,CNOK + (NH^2.CH^3)^2H^2SO^4 = 2\,CO{<}^{NH.CH^3}_{NH^2} + K^2SO^4$$

Methylharnstoff (Schmelzp. 102°)

$$CNO.C^2H^5 + NH^2.C^2H^5 = CO{<}^{NH.C^2H^5}_{NH.C^2H^5}$$

Diäthylharnstoff (Schmelzp. 112°)

$$CNO.C^2H^5 + NH(C^2H^5)^2 = CO{<}^{N(C^2H^5)^2}_{NH.C^2H^5}$$

Triäthylharnstoff (Schmelzp. 63°).

Die vierfach substituierten Harnstoffe entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf sekundäre Aminbasen, z. B.:

$$COCl^2 + 2\,NH(C^2H^5)^2 = CO{<}^{N(C^2H^5)^2}_{N(C^2H^5)^2} + 2\,HCl$$

Tetraäthylharnstoff (Siedep. 212°).

Die substituierten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reaktionen dem Harnstoff sehr ähnlich.

Formaldehyd führt den in verdünnter Salzsäure gelösten Harnstoff allmählich in Methylenharnstoff: $CO{<}^{NH}_{NH}{>}CH^2$, über; weißes, körniges Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Die Wasserstoffatome des Harnstoffs können auch durch ein- und zweiwertige Säureradikale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche Ureïde genannt werden, entstehen bei der Einwirkung der Chloride der Säureradikale oder der Säureanhydride auf Harnstoff, z. B.:

$$CO(NH^2)^2 + CH^3{-}COCl = CO{<}^{NH.CO-CH^3}_{NH^2} + HCl$$

Acetylharnstoff.

Bromisovalerianylharnstoff:

$$CH^3_{CH^3}{>}CH{-}CHBr{-}CO.HN{-}CO{-}NH^2,$$

Bromural, wird durch Einwirkung von Bromvaleriansäurebromid auf Harnstoff erhalten. Weiße, sublimierbare Nadeln, bei etwa 145° schmelzend, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Natronlauge. Schlafmittel (Knoll u. Co.).

Jodisovalerianylharnstoff: $CH^3_{CH^3}{>}CH{-}CHJ{-}CO.HN{-}CO{-}NH^2$, **Jodival,** als Ersatz für Jodkalium empfohlen, bildet kleine, weiße Nadeln von schwach bitterem Geschmacke, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Natronlauge sind. Schmelzp. 180° (Saam).

Diäthylmalonylharnstoff: $C^2H^5_{C^2H^5}{>}C{<}^{CO.HN}_{CO.HN}{>}CO$, Diäthylbarbitursäure, **Veronal,** *Urea diäthylmalonylica,* wird als Schlafmittel arzneilich angewendet. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2 Tle. gepulverter Harnstoff mit 3 Tln. Diäthylmalonylchlorid 20 Stunden lang im Wasserbade,

oder 40 Tle. gepulverter Harnstoff mit 100 Tln. Diäthylmalonsäureäthyläther und der Lösung von 32 Tln. Natrium in 600 Tln. absolutem Alkohol 4 bis 5 Stunden lang im Autoklaven auf 105 bis 108° erhitzt (E. Fischer, A. Dilthey).

Der Diäthylmalonylharnstoff bildet farblose, bei 191° schmelzende Kristallblättchen von schwach bitterem Geschmacke, die sich in Wasser bei 15° 1 : 170, bei 100° 1 : 17 mit saurer Reaktion lösen. In Alkohol, Äther und verdünnter Natronlauge ist der Diäthylmalonylharnstoff leicht löslich.

Prüfung. Die Reinheit des Präparats ergibt sich zunächst durch das Äußere, die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse. Beim Lösen von 0,1 g in je 1 ccm reiner Schwefelsäure und Salpetersäure von 25 Proz. trete keine Färbung auf.

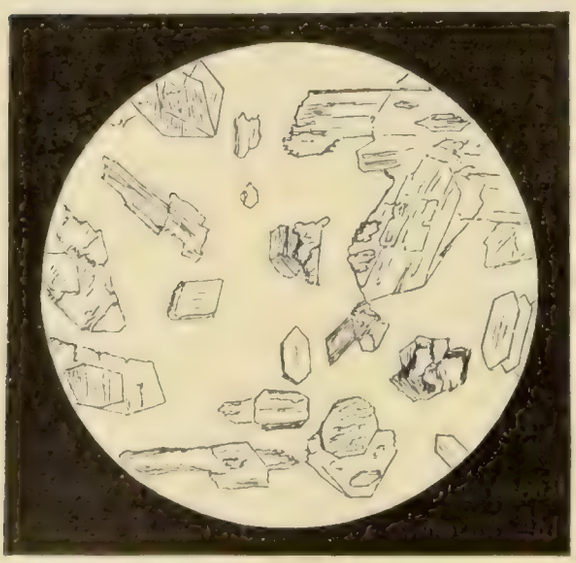
Zum Nachweis in forensischen Fällen schüttle man das schwach angesäuerte Untersuchungsobjekt mit Äther aus.

Dipropylmalonylharnstoff: $\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO.HN \\ CO.HN \end{matrix}\!>\!CO$, Dipropylbarbitursäure, **Proponal,** bildet farblose, bei 145° schmelzende, tafelförmige Kriställchen von schwach bitterem Geschmack, die sich bei 20° 1 : 1640, bei 100° 1 : 70 in Wasser lösen. In Alkohol, Äther und verdünnter Natronlauge ist der Dipropylmalonylharnstoff leicht löslich. Ersatz für Veronal.

Zu den Ureïden komplizierterer Zusammensetzung zählen auch die Harnsäure und deren Abkömmlinge.

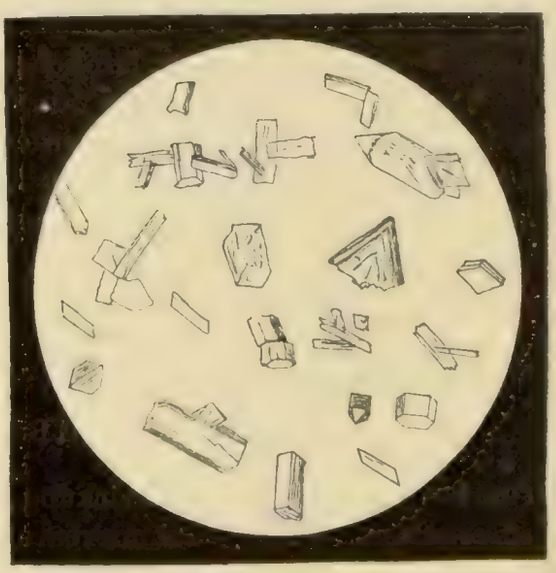
Erkennung. Zur Erkennung des Harnstoffs benutzt man sein Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure, welche aus seiner konzentrierten

Fig. 55.



Salpetersaurer Harnstoff.

Fig. 56.



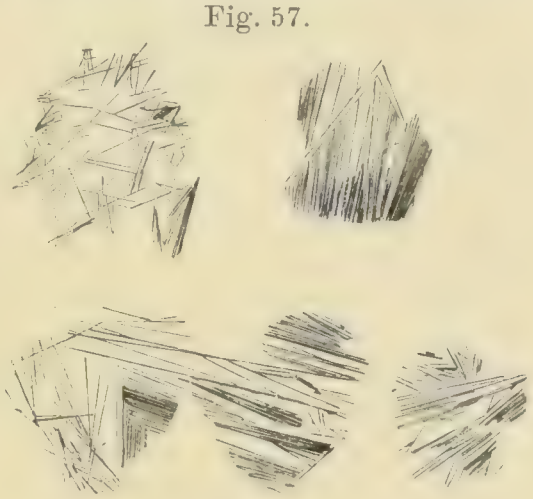
Oxalsaurer Harnstoff.

wässerigen Lösung salpetersauren, bezüglich oxalsauren Harnstoff in charakteristischen Formen (Fig. 55 und 56) abscheiden. Auch die Kristallform (Fig. 57), sowie die Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung dienen zur Erkennung desselben.

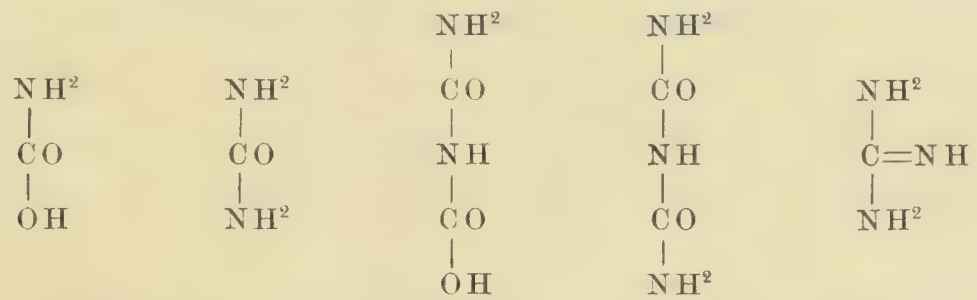
Erhitzt man in einem Kapillarröhrchen eine Spur trockenen, kristallisierten Harnstoffs vorsichtig, bis sich die geschmolzene Masse stark trübt, und löst letztere nach dem Erkalten in etwas Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kupfersulfatlösung eine schön rote bis violette Färbung, die durch etwas mehr Kupfersulfat in Blau übergeht — Biuretreaktion —.

Anwendung. Der Harnstoff, *Urea pura*, und der salpetersaure Harnstoff, *Urea nitrica*, finden nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Letztere Verbindung dient dagegen in etwas größerem Umfange zur Darstellung der Urethane (s. S. 845). Für arzneiliche Zwecke sind ferner der Salicylsäure- und der Chinasäure-Harnstoff (s. S. 850) empfohlen.

Fig. 57.



Dem Harnstoff isomer ist das Isuretin oder Methenylamidoxim: $CH{<}^{NH}_{NH.OH}$, welches bei der Einwirkung von Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin oder von Cyankalium auf wässerige Hydroxylaminhydrochloridlösung gebildet wird. Es bildet große, rhombische, bei 114 bis 115° schmelzende Kristalle. — In naher Beziehung zum Harnstoff stehen Allophansäure, Biuret, Guanidin usw.:



Carbaminsäure Harnstoff Allophansäure Biuret Guanidin.

Das Biuret: $C^2O^2N^3H^5$ (Allophansäureamid), entsteht durch Erhitzen von Harnstoff auf 150 bis 160°:

$$2\,CO(NH^2)^2 = NH^3 + NH^2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH^2.$$

Das Biuret wird dem erstarrten Rückstande (s. S. 849) durch kaltes Wasser entzogen, die geringe Menge mitgelöster Cyanursäure durch Bleiacetat gefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Beim Verdunsten der geklärten Lösung scheidet sich das Biuret in leicht löslichen, farblosen Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, aus. Wasserfrei schmilzt es bei 190°. Über die charakteristische Kupferreaktion des Biurets siehe Erkennung des Harnstoffs.

Allophansäure: $C^2O^3N^2H^4$ (Harnstoffcarbonsäure), ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Gestalt ihrer Äther und ihres Baryumsalzes. Der Allophansäureäthyläther, welcher glänzende, säulenförmige, bei 191° schmelzende Kristalle bildet, entsteht beim Einleiten von Cyansäuredampf in absoluten Äthylalkohol oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Harnstoff, oder von $SOCl^2$ auf Harnstoff und auf Urethan.

Oxyharnstoff: $NH^2{-}CO{-}NH.OH$, Hydroxylharnstoff, entsteht bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydroxylaminhydrochlorid in kalter alkoholischer Lösung. Kleine, leicht zersetzliche Nadeln, bei 139 bis 140° schmelzend. Eisenchlorid färbt die Lösung des Oxyharnstoffs blau. Wirkt reduzierend. Neben obigem Oxyharnstoff entsteht der damit isomere Isooxyharnstoff vom Schmelzp. 70 bis 72° (Francesconi, Parrozani).

Amidoharnstoff: $NH^2{-}CO{-}NH.NH^2$ **(Semicarbazid),** entsteht durch Einwirkung von Hydrazinsulfat: $(NH^2{-}NH^2)H^2SO^4$, auf cyansaures

Kalium in wässeriger Lösung, sowie bei dreistündigem Erhitzen gleicher Moleküle Hydrazinhydrat: $NH^2—NH^2 + 2H^2O$, und Harnstoff auf 100°. Farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 96° schmelzende Prismen, welche Fehlingsche Kupferlösung schon in der Kälte reduzieren. Das Hydrochlorid: CH^5ON^3, HCl, bildet Prismen, die bei 175° schmelzen; leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Das Semicarbazid dient als Reagens auf Aldehyde und Ketone: Semicarbazone.

Guanidin: CN^3H^5 oder $C{=}\begin{matrix}NH^2\\NH\\NH^2\end{matrix}$, findet sich in kleiner Menge in den etiolierten Keimen der Wicken (E. Schulze) und im Safte der Zuckerrüben (v. Lippmann). Es entsteht durch Oxydation von Guanin (Strecker) und Arginin (Kutscher); durch Erhitzen von Jodcyan: CNJ, mit alkoholischem Ammoniak auf 100°; durch Erhitzen von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, mit Ammoniak; durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Cyanamid: $CN.NH^2$, auf Chlorammonium bei 100°; bei der Oxydation des Eiweißes (F. Lossen), sowie des Caseïns und des Leims (F. Kutscher, Otori) durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung; bei der Selbstverdauung des Pankreas (F. Kutscher) und der Hefe (M. Schenck). Rhodanwasserstoffsaures Guanidin entsteht in reichlicher Menge beim Erhitzen (20 Stunden lang) von Rhodanammonium auf 180 bis 190° (s. S. 831). Zur Darstellung anderer Guanidinsalze dampft man die Lösung von 100 Tln. Guanidinrhodanid mit 58 Tln. K^2CO^3 ein, kocht zur Entfernung des Rhodankaliums den Rückstand mit Alkohol aus und kristallisiert das restierende Guanidincarbonat: $(CN^3H^5)^2H^2CO^3$, aus Wasser um (Volhard).

Das freie Guanidin, welches aus wässeriger Guanidinsulfatlösung durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats im Vakuum erhalten wird, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfließliche, stark alkalisch reagierende, farblose Kristalle, die mit Begierde CO^2 anziehen. Es ist eine starke, einsäurige Base. Das Guanidinnitrat: CN^3H^5, HNO^3, bildet schwer lösliche, farblose Blätter; das Guanidinrhodanid: CN^3H^5, HCNS, farblose, leicht lösliche, bei 118° schmelzende Blätter. Das Golddoppelsalz: $CN^3H^5, HCl + AuCl^3$, bildet lange, ziemlich schwer lösliche, gelbe Nadeln, das Pikrat: CN^3H^5, $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, gelbe, schwer lösliche Blättchen, die bei 280° noch nicht schmelzen.

Durch Erhitzen mit Barytwasser geht das Guanidin und seine Salze in Harnstoff über.

Ähnlich wie in dem Harnstoff können auch in dem Guanidin Wasserstoffatome durch Alkoholradikale und auch durch Säurereste ersetzt werden.

Methylguanidin, $C^2N^4H^7$ oder $NH{=}C{<}\begin{matrix}NH.CH^3\\NH^2\end{matrix}$, findet sich im menschlichen Harn, sowie im Harn des Hundes und Pferdes (Kutscher, Achelis), im Fleisch und im Fleischextrakt (Gulewitsch, Krimberg), im faulen Pferdefleisch und in Kulturen von Kommabazillen (Brieger).

Dasselbe entsteht beim Kochen von Kreatin mit Wasser und Quecksilberoxyd oder beim Erwärmen desselben mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung, sowie bei der Einwirkung von Cyanamid auf salzsaures Methylamin in alkoholischer Lösung auf 100°. Farblose zerfließliche Masse. Das Golddoppelsalz: $C^2N^3H^7, HCl + AuCl^3$, bildet rhombische, bei 198° schmelzende Kristalle, das Pikrat: $C^2N^3H^7$, $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, gelbe schwer lösliche Täfelchen, bei 201° schmelzend.

Dimethylguanidin: $NH{=}C{<}\begin{matrix}NH.CH^3\\NH.CH^3\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Jodcyan mit alkoholischer Methylaminlösung auf 100°. Das Golddoppel-

salz bildet tafelförmige, bei 122° schmelzende Kristalle. Unsymmetrisches Dimethylguanidin: $NH{=}C{<}^{N(CH^3)^2}_{NH^2}$, entsteht beim Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem Dimethylamin in alkoholischer Lösung auf 100°. Das Goldsalz bildet rhombische Kristalle. Letzteres Dimethylguanidin findet sich vielleicht auch im Hundeharn (Kutscher, Lohmann).

Nitroguanidin: $NH{=}C{<}^{NH.NO^2}_{NH^2}$, entsteht durch Lösen von 300 g Guanidinrhodanid in 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 250 ccm rauchender Schwefelsäure und Vermischen dieser erkalteten Lösung mit 200 ccm Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. (Thiele). Sobald sich Gasblasen auf der Oberfläche dieser Mischung zeigen, gießt man sie in 4 Liter kaltes Wasser. In kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Durch Reduktion des Nitroguanidins mit Zinkstaub und Essigsäure, zunächst bei 0°, dann bei 40°, wird das im freien Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin: $NH{=}C{<}^{NH.NH^2}_{NH^2}$, gebildet. Letzteres geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge, unter Abspaltung von CO^2 und NH^3, leicht in Diamid (Hydrazin): $NH^2{-}{-}NH^2$ (s. I. anorg. Tl., S. 306), über. Wird das Nitroguanidin mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure reduziert, so entsteht das in gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln kristallisierende Nitrosoguanidin: $NH{=}C{<}^{NH.NO}_{NH^2}$. Dasselbe verpufft bei 160 bis 165°.

Wird die salpetersaure Lösung des Amidoguanidinnitrats mit KNO^2 versetzt und die Mischung freiwillig verdunstet, so scheidet sich Diazoguanidinnitrat: $NH{=}C{<}^{NH.N{=}N.NO^3}_{NH^2}$, in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 129° schmelzenden Kristallen aus. Natronlauge führt das Diazoguanidinnitrat in Cyanamid: $CN.NH^2$, und in Stickstoffwasserstoffsäure: N^3H (s. I. anorg. Tl., S. 307), über.

Guanidinessigsäure: $C^3H^7N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{NH.CH^2{-}{-}CO.OH}_{NH^2}$ (Glycocyamin), entsteht durch direkte Vereinigung von Cyanamid und Glycocoll in wässeriger, schwach ammoniakalischer Lösung (Strecker), beim Kochen einer sehr konzentrierten, wässerigen Lösung von kohlensaurem Guanidin und Glycocoll (Nencki), sowie beim Erwärmen von konzentrierter, im Überschuß angewendeter Guanidinlösung mit Monochloressigsäure auf 60° (Ramsay). Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle, die mit Säuren und mit Basen Salze liefern. Wird das Hydrochlorid auf 160° erhitzt, so spaltet es Wasser ab und geht in Glycolylguanidin oder Glycocyamidin: $NH{=}C{<}^{NH.CH^2{-}{-}CO}_{NH\text{———}|}$, über. Leicht lösliche, alkalisch reagierende Blättchen.

Kreatin: $C^4H^9N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{N(CH^3).CH^2{-}{-}CO.OH}_{NH^2}$.

(Methylguanidinessigsäure, Methylglycocyamin.)

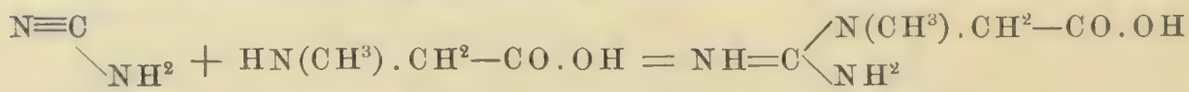
Das Kreatin ist i. J. 1835 von Chevreul in der Fleischbrühe entdeckt, jedoch erst von Liebig (1847) eingehend untersucht worden. Dasselbe ist ein Bestandteil der gestreiften und glatten Muskelfasern aller Säugetiere, Vögel, Amphibien und Fische (Pferdefleisch enthält 0,07 Proz., Rindfleisch 0,17 bis 0,23 Proz., Schweinefleisch 0,13 bis 0,21 Proz., Hammelfleisch 0,18 Proz., Hühnerfleisch 0,35 Proz.), daher auch im Fleischextrakt enthalten. Es findet

sich ferner im Gehirn, im Blut und anderen Teilen des tierischen Organismus. Im frischen Harn kommt es nicht vor.

Darstellung. Frisches, fein gehacktes Rind- oder Pferdefleisch wird mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers innig gemengt und die Masse darauf 10 bis 15 Minuten unter stetem Umrühren im Wasserbade auf 50 bis 55° erwärmt. Man koliert alsdann, preßt den Rückstand aus und zieht denselben von neuem mit Wasser bei 60 bis 80° aus. Die vereinigten Flüssigkeiten kocht man zur Koagulation des Eiweißes auf, versetzt das Filtrat zur Entfernung der Phosphorsäure usw. mit Bleiessig in geringem Überschuß, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff. Die abermals filtrierte Flüssigkeit werde sodann im Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft und zur Kristallisation längere Zeit beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich auf einem Saugfilter zu sammeln, abzusaugen, mit Alkohol von 80 Proz. abzuwaschen und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser zu reinigen (Neubauer).

In ähnlicher Weise kann das Kreatin auch aus dem käuflichen Fleischextrakt, dessen körnige Beschaffenheit es veranlaßt, dargestellt werden (Ausbeute 3 Proz.). Das Fleischextrakt werde zu diesem Zwecke 1 : 20 in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Behandeln mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff (s. oben) schließlich auf 1 Tl. eingedampft.

Synthetisch wird das Kreatin erhalten durch Einwirkung von Sarkosin (s. S. 448) auf Cyanamid in gesättigter wässeriger, einige Tropfen Ammoniak enthaltender Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur (Volhard):



Cyanamid Sarkosin Kreatin.

Das für diese Synthese erforderliche Cyanamid kann leicht aus dem käuflichen Cyanamidnatrium (s. S. 799) gewonnen werden. Dasselbe wird zu diesem Zwecke in der fünffachen Menge Wasser gelöst und diese Lösung unter Abkühlen mit technischer konzentrierter Ameisensäure schwach angesäuert. Dieser Flüssigkeit wird dann das Cyanamid durch längeres Perforieren mit Äther (s. Alkaloide) entzogen und durch Abdestillieren des Äthers zunächst als Sirup gewonnen, der jedoch im Exsikkator alsbald erstarrt.

Eigenschaften. Das Kreatin bildet farblose, glänzende, neutral reagierende, monokline Prismen von bitterem, kratzendem Geschmack. Es enthält 1 Mol. Kristallwasser. Es löst sich in 75 Tln. kalten Wassers, leichter in heißem. 100 Tle. Alkohol von 90 Proz. lösen bei 70° 0,008 g Kreatin. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich (1 : 9400), in Äther unlöslich. Mit Säuren bildet es kristallisierbare, jedoch leicht zersetzbare Salze. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt es in Kreatinin und Wasser. Mit Barytwasser gekocht, spaltet es sich in Harnstoff, Sarkosin (s. S. 448) und Methylhydantoin: $C^4H^6N^2O^2$, welches farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 145° schmelzende Kristalle bildet. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd liefert das Kreatin Oxalsäure, Kohlensäure und Methylguanidin (s. oben). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erwärmen mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung. Bei der Oxydation mit H^2O^2 entstehen beträchtliche Mengen von Glyoxalsäure (Dakin). Wird das Kreatin mit Wasser drei bis vier Tage lang im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt, so geht es fast vollständig in Kreatinin über. Bei fünfstündigem Kochen mit verdünnter Formaldehydlösung geht das Kreatin und das Kreatinin in Dioxymethylen-Kreatinin:

$C^6H^{11}N^3O^3 + 2H^2O$, über; lange, farblose Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind (Jaffé).

Mit dem Kreatin isomer sind die α-Guanidinpropionsäure oder das α-Alakreatin: $C^4H^9N^3O^2$, sowie die β-Guanidinpropionsäure: $C^4H^9N^3O^2$, oder das β-Alakreatin. Erstere wird durch direkte Vereinigung von α-Alanin (s. S. 453) und Cyanamid gebildet und kristallisiert in farblosen, bei 180° schmelzenden Prismen. Letztere entsteht durch Vereinigung von β-Alanin mit Cyanamid; farblose Prismen, bei 220 bis 222° schmelzend.

Ein weiteres Isomeres des Kreatins ist das Methylglycocyamin: $C^3H^6(CH^3)N^3O^2$, welches durch Abspaltung von Wasser aus Methylglycocyamidin gebildet wird.

Kreatinin: $C^4H^7N^3O$ oder $NH{=}C{<}\begin{matrix}N(CH^3).CH^2{-}CO\\NH{-}\end{matrix}$.

(Glycolylmethylguanidin, Methylglycocyamidin.)

Das Kreatinin findet sich nicht im Muskelfleisch, wohl aber als ein konstanter Bestandteil des menschlichen Harns, nach Neubauer 0,6 bis 1,3 g im Harn von 24 Stunden: 1500 bis 1600 ccm. Kleine Mengen von Kreatinin, durch Umwandlung von Kreatin gebildet, finden sich im Fleischextrakt.

Das Kreatinin entsteht leicht durch Wasserabspaltung aus dem Kreatin (s. oben). Zur Darstellung desselben dampfe man eine Lösung von 1 Tl. Kreatin, 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 3 Tln. Wasser im Wasserbade ein, zerlege den aus Kreatinsulfat bestehenden Rückstand nach dem Wiederauflösen in Wasser mittels Baryumcarbonat und verdunste das Filtrat zur Kristallisation. Künstlich wird das Kreatinin, neben Kreatin, in geringer Menge erhalten beim zweistündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von Sarkosin und kohlensaurem Guanidin auf 140 bis 160°. Über die Darstellung des Kreatinins aus Harn s. unten.

Das naturelle Kreatinin (Harnkreatinin) ist identisch mit dem aus Fleischkreatin und aus synthetisch dargestelltem Kreatin gewonnenen Kreatinin (Pommerehne, Toppelius).

Eigenschaften. Das Kreatinin kristallisiert in farblosen Prismen, die sich in 10 bis 11 Tln. kalten Wassers und in 625 Tln. absoluten Alkohols zu einer alkalisch reagierenden, schwach ätzenden Flüssigkeit lösen. Das Kreatinin ist die stärkste im Tierorganismus normal vorkommende Base. Es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisierten Salzen und liefert mit Goldchlorid, Platinchlorid und Chlorzink Doppelsalze. Das Kreatininhydrochlorid: $C^4H^7N^3O$, HCl, kristallisiert je nach den Versuchsbedingungen wasserfrei oder mit 1 Mol. Kristallwasser in farblosen Tafeln oder Prismen. Das Kreatininpikrat: $C^4H^7N^3O$, $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, bildet lange, gelbe, bei 215° schmelzende Nadeln. Das Kreatinin-Goldchlorid: $C^4H^7N^3O$, $HCl + AuCl^3$, scheidet sich in gelben Blättern (Schmelzp. 182°), das Kreatinin-Platinchlorid: $[C^4H^7N^3O, HCl]^2PtCl^4 + 2H^2O$, in rotgelben Säulen ab. Das Kreatinin-Chlorzink: $(C^4H^7N^3O)^2ZnCl^2$, welches zur Erkennung und Bestimmung des Kreatinins (s. unten) dient, kristallisiert in feinen, konzentrisch oder warzenförmig gruppierten Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. In Salzsäure ist es leicht löslich zu einem salzsauren Salze: $(C^4H^7N^3O.HCl)^2 + ZnCl^2$, aus dem jedoch Natriumacetat wieder Kreatinin-Chlorzink abscheidet.

Silbernitrat scheidet aus nicht zu verdünnter Kreatininlösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab: $C^4H^7N^3O, AgNO^3$, der in kochen-

dem Wasser löslich ist. Quecksilberchlorid verursacht in Kreatininlösung sofort einen Niederschlag. Mercurinitratlösung bewirkt in verdünnten Kreatininlösungen sogleich keine Fällung; letztere tritt in kristallinischer Form jedoch auf, wenn man der Flüssigkeit Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Trübung zufügt. Alkalische Kupferlösung wird bei längerem Kochen durch Kreatinin reduziert. Phosphomolybdänsäure und Phosphowolframsäure erzeugen selbst in sehr verdünnten Kreatininlösungen Fällungen.

In Berührung mit Basen geht das Kreatinin schon in der Kälte allmählich in Kreatin über. Gegen Barythydrat, gegen Quecksilberoxyd und gegen Kaliumpermanganat verhält es sich wie Kreatin. Salpetrige Säure erzeugt Nitrosokreatinin: $C^4H^6(NO)N^3O$.

Erkennung und Bestimmung des Kreatinins im Harn (Neubauer). 300 ccm des innerhalb von 24 Stunden gelassenen, gemischten Harns werden mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion und dann mit so viel Chlorcalcium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1 bis 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser nach, verdunstet das mit Salzsäure schwach angesäuerte Filtrat im Wasserbade zum Sirup und vermischt diesen noch warm mit 40 bis 50 ccm Alkohol von 95 Proz. Nach 6 bis 8 Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol aus, engt das Filtrat auf 50 bis 60 ccm ein und versetzt es nach dem Erkalten mit 1 ccm einer alkoholischen Lösung von neutralem Chlorzink (spez. Gew. 1,2), sowie mit etwas alkoholischer Natriumacetatlösung. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen in der Kälte sammelt man das Kreatinin-Chlorzink auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl., S. 269), wäscht es mit Alkohol aus, trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt es. 100 Tle. Kreatinin-Chlorzink entsprechen 62,44 Tln. Kreatinin.

Im diabetischen Harn ist der Zucker vor der Kreatininbestimmung durch Gärung mit Hefe zu zerstören.

Zur qualitativen Erkennung des Kreatinins löse man das in obiger Weise abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink in wenig heißem Wasser, lasse einen Tropfen der klaren Lösung freiwillig auf einem Objektglase verdunsten und betrachte den Verdunstungsrückstand unter dem Mikroskop. Fig. 58 zeigt das mikroskopische Bild des Kreatinin-Chlorzinks.

Fig. 58.

Um aus dem Kreatinin-Chlorzink reines Kreatinin darzustellen, löse man dasselbe in kochendem Wasser, zersetze es durch Kochen mit fein verteiltem Bleioxyd oder besser mit Bleihydroxyd und entfärbe das Filtrat mit wenig Tierkohle. Beim Verdunsten bleibt alsdann das Kreatinin gemischt mit wenig Kreatin zurück, von dem es durch Ausziehen mit heißem, absolutem Alkohol, worin Kreatin unlöslich ist, getrennt werden kann.

Die Abscheidung des Kreatinins aus dem Harn kann auch durch Fällung desselben mit kalt gesättigter, wässeriger Quecksilberchloridlösung, unter Zusatz von Natriumacetatlösung, geschehen. Der hierdurch erzeugte Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, hierauf durch H^2S zu zerlegen und das Filtrat zu verdampfen.

Dem Rückstande ist das salzsaure Kreatinin durch Auskochen mit Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, zu entziehen.

Versetzt man eine verdünnte Kreatininlösung (oder Harn) mit einigen Tropfen frisch bereiteter, sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot. Säuert man dann die allmählich strohgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure an, so nimmt dieselbe, namentlich beim Erwärmen, zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung (von ausgeschiedenem Berlinerblau) an (Weyl-Salkowski). Acetonhaltiger Harn ist zuvor durch Destillation oder Eindampfen von Aceton zu befreien.

Fügt man zu einer Kreatininlösung (oder zu Harn) etwas wässerige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so tritt sofort eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure oder Salzsäure in Gelb übergeführt wird. Nach Jaffé noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 eintretend. Aceton gibt eine ähnliche, jedoch mehr rötlich-gelbe Reaktion, daher entferne man dasselbe zuvor durch Destillation oder Eindampfen.

Dem Kreatinin isomer ist das α-Alakreatinin: $C^4H^7N^3O + H^2O$, welches aus dem α-Alakreatin ebenso gebildet wird, wie das Kreatinin aus dem Kreatin. Lange, farblose Prismen, die mit Chlorzink eine schwer lösliche Verbindung liefern.

Das von Thesen aus dem Dorschfleisch isolierte Isokreatinin: $C^4H^7N^3O$, ist identisch mit Kreatinin.

Ein weiteres Isomeres des Kreatinins ist das aus β-Alakreatin darstellbare β-Alakreatinin: $C^4H^7N^3O$, welches jedoch nur in seinen Salzen beständig ist. Im freien Zustande geht es allmählich wieder in β-Alakreatin über.

Guanamine sind kristallisierbare Basen, die beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf 220 bis 230°, unter Abspaltung von H^2O und NH^3, entstehen. Acetguanamin: $CH^3.C\leqslant^{N=C(NH^2)}_{N-C(NH^2)}\geqslant N$, schmilzt bei 265°.

Arginin: $C^6H^{14}N^4O^2$, Guanidin-Amidovaleriansäure:

$$HN=C<^{NH^2}_{NH.CH^2-CH^2-CH^2-CH.NH^2-CO.OH},$$

findet sich in einer Menge von 3 bis 4 Proz. in den lufttrockenen etiolierten Lupinenkeimlingen, in geringerer Menge auch in den Kürbiskeimlingen, in den Wurzeln von *Brassica rapa*, *Helianthus tuberosus*, *Ptelea trifoliata* (E. Schulze), im Rübensaft (v. Lippmann), in der Milz (Gulewitsch), sowie im Krabbenextrakt (Kutscher, Ackermann).

Arginin entsteht beim Kochen von Hornsubstanz, Leim, Conglutin, Albumin, Caseïn und anderen Eiweißstoffen mit Salzsäure und Zinnchlorür (Hedin), von Sturin, Clupeïn und anderen Protaminen (Kossel), sowie von Pflanzenglobulin (Edestin) mit verdünnter Schwefelsäure (E. Fischer).

Synthetisch wird Arginin durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin (s. S. 461) in schwach alkalischer Lösung erhalten (E. Schulze, Winterstein). In entsprechender Weise läßt sich auch die Diamidopropionsäure in Guanidin-Amidopropionsäure verwandeln.

Zur Darstellung desselben wird das wässerige Extrakt der Lupinenkeimlinge zunächst mit Gerbsäure und hierauf ohne vorherige Filtration mit Bleiacetatlösung behandelt, das Filtrat durch Schwefelsäure entbleit und nach abermaliger Filtration mit Phosphowolframsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird alsdann mit Kalkmilch zersetzt, das Filtrat durch CO^2 von Kalk befreit, mit HNO^3 neutralisiert und zum Sirup eingedampft. Beim Stehen

scheidet sich Argininnitrat: $C^6H^{14}N^4O^2$, $HNO^3 + {}^1/_2H^2O$, in feinen Nadeln aus. Beim Kochen der Lösung dieses Salzes mit Kupferhydroxyd entsteht eine blaue Flüssigkeit, aus der sich dunkelblaue Prismen: $2(C^6H^{14}N^4O^2)$, $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$, abscheiden. Beim Kochen mit Barytwasser liefert das Arginin Harnstoff und Ornithin (s. S. 461). Die freie Base bildet stark alkalisch reagierende, zu Rosetten gruppierte, kleine Tafeln, die an der Luft CO^2 anziehen. Das Arginin ist in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Alkohol. Rechtsdrehend. Es zersetzt sich bei 207°. Bei der Oxydation mit Baryumpermanganat liefert Arginin zunächst Guanidinbuttersäure: $HN{=}C{<}^{NH^2}_{NH\,.\,CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CO\,.\,OH}$ (Schmelzp. 184°), alsdann Guanidin und Bernsteinsäure. Durch Erhitzen auf 210° oder durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden geht d-Arginin in inaktives $(d + l)$-Arginin über (Kutscher). Durch Arginase (Leberpreßsaft) geht das $d + l$-Arginin in linksdrehendes Arginin über, während d-Arginin in Ornithin und Harnstoff zerfällt (Riesser).

Vernin: $C^8H^{10}N^4O^4 + 1{}^1/_2H^2O$, findet sich in jungen Wicken, jungem Rotklee, junger Luzerne, in den Kürbiskeimlingen, im Mutterkorn, im Blütenstaub von *Corylus avellana* und *Pinus silvestris* (E. Schulze), im Rübensaft (v. Lippmann) usw. Aus den wässerigen Extrakten dieser Pflanzen wird es durch Quecksilberoxydnitratlösung gefällt. Feine, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln. Mit Salpetersäure eingedampft, liefert es einen gelben, durch Ammoniak rotgelb sich färbenden Rückstand. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es eine dem Guanin ähnliche Substanz.

Ricidin: $C^{12}H^{13}N^3O^3$, kommt neben Glutamin (s. S. 530) in den etolierten Keimpflanzen von *Ricinus communis* vor. Zur Gewinnung desselben kocht man die getrockneten und zerriebenen Keimpflanzen mit Alkohol von 95 Proz. aus, destilliert den Alkohol ab und reinigt die wässerige Lösung des Rückstandes mit Gerbsäure und Bleiessig (s. Arginin). Aus dem durch H^2S entbleiten Filtrat scheidet sich nach genügender Konzentration das Ricidin in Kristallen aus, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, gereinigt werden (Ausbeute 3,5 Proz.). Kleine, farblose, bei 193° schmelzende Prismen, die schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol sind. Ricidin wird in wässeriger Lösung nicht durch Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Mercurinitrat gefällt; Phosphowolframsäure liefert bei Gegenwart von Salzsäure eine Fällung. Wird Ricidin kurze Zeit mit konzentrierter Salpetersäure gekocht und die Lösung nach Zusatz von Wasser eingedampft, so verbleibt ein gelber Rückstand, der nach dem Befeuchten mit einem Tropfen Ammoniak rotviolett wird und, nach abermaligem Eintrocknen, mit Wasser eine purpurrote Lösung liefert (E. Schulze).

r) Amidderivate der Thiokohlensäure.

Auch von der Thiokohlensäure: $CS(SH)^2$, leiten sich, ähnlich wie von der Kohlensäure, Amidderivate ab. Je nachdem in derselben ein oder zwei Hydrosulfidgruppen: SH, durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultieren Verbindungen, welche als Thiocarbaminsäure und als Thioharnstoff bezeichnet werden:

$CS{<}^{SH}_{SH}$	$CS{<}^{NH^2}_{SH}$	$CS{<}^{NH^2}_{NH^2}$
Thiokohlensäure	Thiocarbaminsäure	Thioharnstoff.

Thiocarbaminsäure: $CS{<}^{NH^2}_{SH}$ (Sulfocarbaminsäure), bildet farblose, leicht lösliche Kristalle, die leicht in Thiocyansäure und Schwefelwasserstoff zerfallen. Das thiocarbaminsaure Ammonium: $CS{<}^{NH^2}_{SNH^4}$, kristallisiert in gelben Prismen, die leicht in H^2S und $CNS.NH^4$ zerfallen. Es entsteht neben Rhodanammonium beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit einer kalten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Salzsäure scheidet bei niedriger Temperatur daraus die freie Thiocarbaminsäure ab.

Die Äther der Thiocarbaminsäure — Thiourethane — entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureäther (s. S. 832) mit Schwefelwasserstoff, z. B.:

$$CN.SC^2H^5 + H^2S = CS{<}^{NH^2}_{SC^2H^5}.$$

Über die Alkylderivate der Thiourethane, welche durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Aminbasen in alkoholischer Lösung entstehen, s. S. 833.

Eine Oxythiocarbaminsäure: $CO{<}^{NH^2}_{SH}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid: COS, auf ätherische Ammoniaklösung.

Die Alkylderivate einer zweiten Oxythiocarbaminsäure: $CS{<}^{NH^2}_{OH}$, entstehen beim Erhitzen der Senföle mit Alkohol auf 100 bis 110° (s. S. 835).

Thioharnstoff: $CS{<}^{NH^2}_{NH^2}$ (Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff, Thiocarbamid), entsteht beim Einleiten von H^2S in ätherische Cyanamidlösung (Baumann), sowie beim Erhitzen von trockenem Rhodanammonium (Reynolds). In wässeriger Lösung erleidet das Rhodanammonium beim Eindampfen keine Umlagerung zu Thioharnstoff. Zur Darstellung desselben erhitzt man trockenes Rhodanammonium in einer emaillierten Eisenschale, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum und eine lebhafte Entwickelung von NH^3, H^2S und CS^2 auftritt. Hierauf kühlt man rasch ab, zieht das unveränderte Rhodanammonium mit kaltem, starkem Alkohol aus und kristallisiert den Rückstand wiederholt aus heißem Wasser um (Volhard):

$$CN.SNH^4 = CS{<}^{NH^2}_{NH^2}.$$

Der Thioharnstoff bildet dicke, rhombische Prismen, die sich in 10 Tln. Wasser, schwer in kaltem, starkem Alkohol und in Äther lösen. Er schmilzt bei 172°. Längere Zeit bis zum Schmelzpunkt erhitzt, geht der Thioharnstoff wieder in Schwefelcyanammonium über. Die gleiche Umlagerung erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf 140°. Bei längerem Erhitzen auf 170 bis 180° tritt allmählich vollständige Zersetzung ein unter Bildung von thiokohlensaurem Ammonium: $(NH^4)^2CS^3$, und rhodanwasserstoffsaurem Guanidin: $CN.SH(CH^5N^3)$, s. S. 854. Beim Kochen mit Ätzalkalien, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt sich der Thioharnstoff:

$$CS(NH^2)^2 + 2H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^2S.$$

Eisenchlorid ruft in der Lösung des Thioharnstoffs keine Färbung hervor; auf Zusatz einer kleinen Menge salpetrigsauren Äthyläthers tritt jedoch eine Rotfärbung (Rhodanreaktion) ein. $KMnO^4$ führt den Thioharnstoff in neutraler Lösung in Harnstoff über.

Silber-, Quecksilber- und Bleioxyd verwandeln den Thioharnstoff in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid: $CN.NH^2$, beim Kochen in Dicyanamid: $C^2N^2(NH^2)^2$ (vgl. S. 806).

Der Thioharnstoff verbindet sich ähnlich wie der gewöhnliche Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen. Über die alkylierten Thioharnstoffe s. S. 834. Bei einigen Reaktionen tritt der Thioharnstoff in einer tautomeren Form: $C.SH{\leqslant}^{NH^2}_{NH}$, auf.

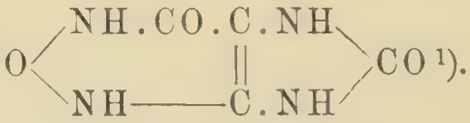
Selenharnstoff: $CSe(NH^2)^2$, entsteht beim Einleiten von H^2Se in ätherische Cyanamidlösung bei Gegenwart von etwas Ammoniak. Farblose, bei 290° schmelzende Kristalle.

s) Harnsäure und deren Derivate.

(Purinderivate.)

Die Harnsäure und deren Abkömmlinge schließen sich ihrer Konstitution nach eng den substituierten Harnstoffen, besonders den Ureïden, an. Dieselben sind als Derivate des Purins: $C^5H^4N^4$ (s. S. 871), anzusprechen.

Harnsäure: $C^5H^4N^4O^3$ oder



[1]).

Syn.: *Acidum uricum*, Urinsäure, Blasensteinsäure, Trioxypurin.

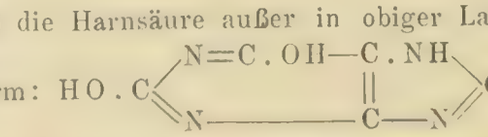
Die von Scheele (1776) entdeckte Harnsäure ist zuerst von Liebig und Wöhler (1826) und später besonders von Baeyer (1863/64) eingehend untersucht worden. Die chemische Konstitution der Harnsäure wurde durch E. Fischer (1882) durch die Untersuchung der Methylharnsäuren ermittelt.

Die Harnsäure findet sich als ein Ausscheidungsprodukt des tierischen Stoffwechsels in dem Harn der Wirbeltiere, vielleicht gebildet durch Zerfall der Nucleïnsäuren, bzw. durch Umwandlung des in denselben enthaltenen Purinkerns. Im menschlichen und im Säugetierharn ist sie nur in geringer Menge in Gestalt von Salzen vorhanden, dagegen bildet ihr Ammoniumsalz den Hauptbestandteil der Trockenmasse des Harns der Vögel — daher das Vorkommen im Guano —, der Schlangen, Krokodile, Eidechsen, Schildkröten und vieler Insekten. Häufig ist die Harnsäure auch ein Bestandteil der Blasensteine (Harnsteine), der Nierensteine und der Harnsedimente. In geringer Menge ist sie auch im Blute, in der Milz, im Lungengewebe, im Gehirn, in der Leber usw. gefunden worden (Scherer, Strecker, Meissner, Cloëtta, Garrod u. a.).

In geringer Menge wird Harnsäure gebildet beim Erhitzen von Glycocoll (0,1 bis 0,2 g) mit der 7- bis 15fachen Menge Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist (Horbaczewski). Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Trichlormilchsäureamid oder von Trichlormilchsäure mit Harnstoff (Horbaczewski), sowie aus Cyanacetylharnstoff (W. Traube). Letzterer geht durch Einwirkung von Natronlauge in Amidouracil (s. unten) über, welches sich dann weiter in Harnsäure verwandeln läßt. Zur Synthese der Harnsäure aus Acetessigäther werden 20 g davon mit 10 g Harnstoff,

---

[1]) Es ist möglich, daß die Harnsäure außer in obiger Lactamform auch in der damit tautomeren Lactimform:



auftritt. Die aus den harnsauren Salzen bei niedriger Temperatur abgeschiedene amorphe Harnsäure zeigt etwas andere Eigenschaften als die bei höherer Temperatur oder bei längerem Stehen gebildete kristallinische Säure. Auch scheinen die harnsauren Salze in isomeren Formen aufzutreten.

40 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure einige Tage stehen gelassen und hierauf der Alkohol verdunstet. Hierdurch resultiert zunächst kristallisierbarer β-Uramidocrotonsäureäther: $C^7H^{12}N^2O^3$. Letzterer geht beim Erwärmen mit starker Natronlauge in das Natriumsalz des Methyluracils über, aus dem durch Säuren das Methyluracil: $C^5H^6N^2O^2$, selbst abgeschieden wird. Letzteres bildet farblose Nadeln, die in Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Durch Salpeter-Schwefelsäure geht das Methyluracil in Nitrouracil: $C^4H^3(NO^2)N^2O^2$, über, welches bei der Reduktion Amidouracil: $C^4H^3(NH^2)N^2O^2$, und Oxyuracil: $C^4H^3(OH)N^2O^2$ (Isobarbitursäure), liefert. Wird das Oxyuracil oder das Amidouracil mit Bromwasser oxydiert, so entsteht Isodialursäure: $C^4H^4N^2O^4 + H^2O$. Erwärmt man schließlich die Isodialursäure mit dem gleichen Gewicht Harnstoff und der sechsfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und gießt dann die erzielte Lösung in Wasser, so scheidet sich Harnsäure als weißer, kristallinischer Niederschlag aus (Behrend, Roosen).

Auch die der Harnsäure nahestehende Pseudoharnsäure (s. S. 868) läßt sich durch schmelzende Oxalsäure, sowie durch Kochen mit der 500fachen Menge Salzsäure von 20 Proz. in erstere verwandeln (E. Fischer, L. Ach).

Zur Darstellung der naturellen Harnsäure dienen am geeignetsten die Schlangenexkremente und der Guano.

Die gepulverten Schlangenexkremente koche man zu diesem Zwecke mit einer gleichen Gewichtsmenge Ätzkali und der 15fachen Menge Wasser, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, filtriere die Lösung und scheide die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure ab (Bensch). Zur Darstellung der Harnsäure aus Guano koche man denselben zunächst mit erwärmter, verdünnter, roher Salzsäure, lasse die Flüssigkeit erkalten, trenne das Ungelöste und behandle letzteres noch einmal in der gleichen Weise. Der schließlich verbleibende, aus unreiner Harnsäure bestehende Rückstand werde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst. Um aus dieser, meist dunkelbraun gefärbten Lösung reine Harnsäure zu gewinnen, setze man der heißen alkalischen Flüssigkeit unter starkem Umrühren zunächst so viel Salzsäure zu, bis sich die ersten Spuren eines bleibenden Niederschlages zeigen. Ist die Flüssigkeit nach dem Absetzen noch gefärbt, so füge man von neuem einige Tropfen Salzsäure zu, rühre um, filtriere eine kleine Menge ab und wiederhole diese Operation so lange, bis das Filtrat nur noch hellgelb gefärbt erscheint. Hierauf fälle man die filtrierte Flüssigkeit sofort mit Salzsäure im Überschuß, sammle nach dem Erkalten den rein weiß erscheinenden Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn gut aus und trockne ihn. Die Harnsäure scheidet sich hierbei zunächst flockig (wasserhaltig: $+ 2H^2O$) ab, geht aber bald in die kristallinische, wasserfreie Form über (Broomann u. a.).

Eigenschaften. Die Harnsäure bildet ein weißes, aus kleinen Kristallen bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver. Sie löst sich nach W. His und Th. Paul bei 18° 1 : 39480, nach Bensch in 14000 bis 15000 Tln., nach Behrend und Roosen in 10060 Tln. kalten und in 1800 bis 1900 Tln. siedenden Wassers zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol und in Äther ist sie unlöslich. Borsaure, phosphorsaure, milchsaure und essigsaure Alkalien, besonders aber Piperazin, Lysidin (s. S. 776), Nucleïnsäure, Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat, wirken lösend auf die Harnsäure ein (Anwendung von Piperazin, Lysidin, Nucleïnsäure, Lithiumcarbonat gegen Gicht zum Auflösen von Harnsäureausscheidungen im Organismus). Sie ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen wird sie zersetzt unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Cyanwasserstoff, Cyanursäure, Harnstoff und Ammoniak.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Harnsäure ohne Zersetzung; aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit zerfließliche Kristalle von der Formel: $C^5H^4N^4O^3 + 2\,H^2SO^4$, aus. Verdünnt man diese Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser, so scheidet sich nach vier- bis fünfstündigem Stehen die Harnsäure wieder vollständig aus (Trennung vom Xanthin und Guanin usw.). Erhitzt man Harnsäure mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure auf 130 bis 140°, so wird sie unter Entwickelung von CO und CO^2 in Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, Glycocoll: $CH^2.NH^2—CO.OH$, das dem Xanthin sehr ähnliche Pseudoxanthin: $C^5H^4N^4O^2$, und andere Produkte verwandelt. Salpetersäure wirkt zersetzend auf Harnsäure ein (s. unten). Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure oder mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 160 bis 170° erhitzt, zerfällt sie in Glycocoll, Jodammonium, bzw. Chlorammonium, und CO^2.

Wird harnsaures Kalium mit Schwefelammonium fünf bis sechs Stunden lang auf 155 bis 160° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von CO^2 und NH^3 Thiouramil: $C^4H^5N^3SO^2$; farbloses, schwer lösliches Kristallpulver von dem Charakter einer einbasischen Säure. Bei 36stündigem Erhitzen von Harnsäure mit Chloroform und überschüssigem Natronhydrat auf 100° findet, durch die hierbei gebildete Ameisensäure, eine Reduktion zu Xanthin: $C^5H^4N^4O^2$, und Hypoxanthin: $C^5H^4N^4O$, statt (Sundwick).

Beim Erhitzen mit Formaldehydlösung verbindet sich die Harnsäure mit zwei und mit mehreren Molekülen Formaldehyd; die Diformaldehyd-Harnsäure ist ein schwer lösliches, kristallinisches Pulver (B. Tollens).

Bei der Elektrolyse in stark schwefelsäurehaltiger Lösung wird die Harnsäure, je nach der obwaltenden Temperatur, zu Puron: $C^5H^8N^4O^2$, Isopuron: $C^5H^8N^4O^2$, und Tetrahydroharnsäure: $C^5H^8N^4O^3$, reduziert. Das Puron bildet kleine, farblose Nadeln, die schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser sind. Dasselbe zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften. Beim Erwärmen mit Alkali geht es in Isopuron über, welches den Charakter einer Säure und einer Base besitzt. Die Tetrahydroharnsäure bildet glasglänzende, bei 212 bis 213° schmelzende Kristalle, die sich in 2,5 Tln. kochendem Wasser lösen. Bei längerem Erhitzen mit Barytwasser auf 150° spaltet sich daraus Diamidopropionsäure (s. S. 456) ab (Tafel).

Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, welche zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, bildet. Die neutralen harnsauren Salze sind nur wenig beständig; schon die Kohlensäure der Luft führt sie in saure Salze über. Von den harnsauren Salzen — Uraten — sind nur die neutralen Alkalisalze in Wasser leicht löslich, alle übrigen, auch die sauren Alkalisalze, sind in Wasser schwer oder unlöslich.

Erkennung. Zur Erkennung kleiner Mengen von Harnsäure dient die Murexidreaktion. Zu diesem Zwecke übergießt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in einem Schälchen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und befeuchtet den rötlichen Rückstand mit wenig verdünntem Ammoniak (1 : 10) oder nähert demselben einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab. Bei Gegenwart von Harnsäure tritt hierbei infolge der Bildung von purpursaurem Ammonium — Murexid — eine prachtvolle Purpurfärbung ein. Durch Zusatz eines Tropfens Ätzkali geht die Rotfärbung in Purpurblau über.

Zur weiteren Identifizierung der Harnsäure kann die Alloxan-Reaktion von Denigès dienen: Eine kleine Menge Harnsäure wird hierzu mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure in einem Schälchen bis zum Aufbrausen erhitzt und die Salpetersäure dann vorsichtig verjagt, ohne daß dabei eine

rötliche Färbung des Rückstandes auftritt. Letzterer wird hierauf in 1 ccm reiner Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen gewöhnlichen, thiophenhaltigen Benzols vermischt. Hierbei entsteht eine blaue Färbung, welche nach dem Verdunsten des Benzols in Braun übergeht, auf erneuten Zusatz von Benzol jedoch wieder auftritt.

Zur Erkennung der Harnsäure in den Harnsedimenten dient außer der Murexidreaktion noch das mikroskopische Verhalten. Die Harnsäure zeigt sich unter dem Mikroskop in sehr verschiedenen Formen. Meist erscheint sie in Gestalt glatter, zuweilen gefärbter rhombischer Tafeln oder rosettenförmig gruppierter Prismen von verschiedener, oft ziemlich beträchtlicher Größe. Durch Abrundung entstehen häufig spindelförmige Formen oder tonnenförmige Kristalle. Auch sechsseitige und rechtwinkelige Tafeln, sowie sägeförmige und fächerförmig gruppierte Kristalle kommen nicht selten vor (s. Harnsedimente).

Versetzt man eine Harnsäure enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge und einigen Tropfen alkalischer Kupferlösung (Fehlingscher Kupferlösung), so scheidet sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen weißes harnsaures Kupferoxydul aus. Etwas schneller entsteht letzterer Niederschlag auf Zusatz von wenig Natriumthiosulfat, sofort auf Zusatz von Natriumbisulfit. Ähnlich verhalten sich Guanin, Hypoxanthin und Adenin. Theobromin, Coffeïn, Kreatin und Kreatinin werden unter diesen Bedingungen nicht als Kupferoxydulverbindungen ausgeschieden. Setzt man zu der alkalischen Harnsäurelösung mehr Fehlingsche Kupferlösung zu, so scheidet sich beim Erhitzen gelbes oder rotes Kupferoxydul aus. Diese Reaktion ist bemerkenswert, da sie bei sehr harnsäurereichen Harnen eine Täuschung bei dem Nachweis des Traubenzuckers veranlassen kann.

Saures harnsaures Ammonium: $C^5H^3(NH^4)N^4O^3$, bildet den Hauptbestandteil der Exkremente der Schlangen und Vögel. Öfter scheidet es sich auch als Harnsediment ab. Es entsteht beim Übergießen von in Wasser suspendierter Harnsäure mit Ammoniak. Es bildet feine, nadelförmige, in 1600 Tln. kalten Wassers lösliche Kristalle. In den Harnsedimenten erscheint es in mikroskopischen, kugeligen, undurchsichtigen Massen, die mit eigentümlichen Spitzen besetzt sind (s. Harnsedimente).

Saures harnsaures Kalium: $C^5H^3KN^4O^3$, ist ein häufiger Bestandteil der Harnsedimente. Es entsteht durch Eintragen von Harnsäure in Kaliumcarbonatlösung. Es bildet eine farblose, amorphe, in 700 bis 800 Tln. kalten Wassers lösliche Masse.

Saures harnsaures Natrium: $C^5H^3NaN^4O^3$, kommt häufig in Harnsedimenten und in Harnsteinen vor. Es ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Zur Lösung bedarf es 1100 bis 1200 Tle. kalten Wassers.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die harnsauren Salze lassen sich darin successive ein, zwei, drei und vier Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzen und auf diese Weise Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylharnsäure erzeugen. Diese Verbindungen sind in Wasser leichter löslich als die Harnsäure.

Oxydations- und Spaltungsprodukte der Harnsäure.

Die Harnsäure liefert bei der Oxydation eine große Anzahl von Zersetzungsprodukten, deren Natur verschieden ist, je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nachdem diese Oxydation in saurer oder in alkalischer Flüssigkeit stattfindet. Diese Zersetzungsprodukte der Harnsäure sind mit

Wahrscheinlichkeit sämtlich als Ureïde zu bezeichnen, d. h. als Harnstoff, in dem Wasserstoffatome durch Säureradikale verschiedener Art ersetzt sind.

Diese Oxydationsprodukte lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen bringen:

1. In saurer Lösung, durch Behandlung mit Salpetersäure, entstehen: Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Murexid, Hydurilsäure, Harnstoff, Oxalsäure, CO^2;

2. in alkalischer Lösung entstehen durch den atmosphärischen Sauerstoff: Uroxansäure und Oxonsäure;

3. durch Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat usw. entstehen: Allantoin, Imidoallantoin, Harnstoff, Oxalsäure, CO^2;

4. durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wird Tetracarbonimid: $C^4H^4N^4O^4$, eine schwache vierbasische Säure, gebildet; glänzende, prismatische Kriställchen.

Alloxan: $C^4H^2N^2O^4$ oder $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CO$ (Mesoxalylharnstoff), entsteht neben Harnstoff, wenn man Harnsäure in kleinen Portionen in kalte Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 spez. Gew. einträgt. Das als weißes Pulver abgeschiedene Alloxan ist durch Umkristallisation aus heißem Wasser zu reinigen. Das Alloxan kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in leicht löslichen Oktaedern, mit 4 Mol. Kristallwasser in Prismen. Die wässerige Alloxanlösung erteilt der Haut rote Färbung und unangenehmen Geruch. Eisenoxydulsalze färben sie tief indigblau. Über das Verhalten gegen thiophenhaltiges Benzol s. S. 865. Barytwasser oder verdünnte Kalilauge führen das Alloxan in die Salze der zweibasischen, in weißen Nadeln kristallisierenden Alloxansäure: $C^4H^4N^2O^5$, über. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin liefert das Alloxan Violursäure: $C^4H^3N^3O^4$. Andere Zersetzungsprodukte des Alloxans sind die Thionursäure: $C^4H^5N^3SO^6$; die Dialursäure: $C^4H^4N^2O^4$ (Tartronylharnstoff); das Oxaluramid: $C^3H^5N^3O^3$ (Oxalan); Sulfopseudoharnsäure: $C^5H^6N^4SO^3$, usw.

Das Alloxan findet, gemischt mit Coldcream usw., als Schminke Verwendung.

Alloxantin: $C^8H^4N^4O^7 + 3H^2O$, entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42, 8 bis 10 Tle. Wasser) auf Harnsäure bei 60 bis 70°; bei der Reduktion des Alloxans durch Zinnchlorür oder durch Schwefelwasserstoff; bei der Spaltung des Convicins (s. dort) durch verdünnte Schwefelsäure usw. Es bildet kleine, farblose, schwer lösliche Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich rot werden. Die wässerige Lösung reagiert sauer; mit Barytwasser gibt sie einen veilchenblauen Niederschlag, mit Eisenchlorid und Ammoniak eine blaue Färbung. Dampft man 1 bis 2 mg Alloxantin mit einem Tropfen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 vorsichtig ein und nimmt alsdann den säurefreien Rückstand mit einem Tropfen Ammoniak und wenig Wasser auf, so resultiert eine purpurfarbene Lösung. Zersetzungsprodukte des Alloxantins sind Allitursäure: $C^6H^6N^4O^4$; Barbitursäure: $C^4H^4N^2O^3$ (Malonylharnstoff); Nitrobarbitursäure: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3$ (Dilitursäure); Amidobarbitursäure: $C^4H^3(NH^2)N^2O^3$ (Uramil); Isoharnsäure: $C^5H^4N^4O^3$, durch Vereinigung von Cyanamid und Alloxantin gebildet, beim Kochen mit Salzsäure Harnsäure liefernd, usw. Über Tetramethylalloxantin, Amalinsäure, s. Coffeïn und Theobromin.

Barbitursäure: $CH^2<^{CO.NH}_{CO.NH}>CO + 2H^2O$, Malonylharnstoff, entsteht aus Alloxantin beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Synthetisch wird sie erhalten durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit $POCl^3$ auf 100° oder durch Erhitzen von Harnstoff und Malonsäureäthyläther mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung. Farblose, prismatische Kristalle. Über Diäthyl- und Dipropylbarbitursäure s. S. 851 u. f.

Parabansäure: $C^3H^2N^2O^3$ oder $CO<\begin{matrix}NH.CO\\|\\NH.CO\end{matrix}$ (Oxalylharnstoff), wird erhalten durch Eintragen kleiner Portionen Harnsäure in Salpetersäure von 1,3 spez. Gew., die auf etwa 70° erwärmt ist, und Verdunsten der erzielten Lösung zur Kristallisation. Sie bildet sich auch bei der Oxydation der Harnsäure mittels Braunstein und Schwefelsäure oder mittels Salzsäure und Kaliumchlorat, sowie bei der Einwirkung von $POCl^3$ auf ein Gemisch von Harnstoff und Oxalsäure oder von Kohlensäurephenyläther: $CO(O.C^6H^5)^2$, auf Oxamid. Sie kristallisiert in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in Äther unlöslichen Blättchen oder Säulen. Unter gewissen Umständen vereinigt sich die Parabansäure mit 1 Mol. Wasser zu Parabansäurehydrat: $C^3H^2N^2O^3 + H^2O$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure. In der Parabansäure können ein und zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden. Die Alkalisalze gehen jedoch bei Gegenwart von Wasser sofort in Salze der einbasischen Oxalursäure: $CO<\begin{matrix}NH.CO.CO.OH\\|\\NH^2\end{matrix}$, über. Andere Abkömmlinge der Parabansäure sind das Oxalantin: $C^6H^4N^4O^5 + H^2O$, das Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$ (Dimethylparabansäure, s. unter Coffeïn), usw.

Murexid: $C^8H^4(NH^4)N^5O^6 + H^2O$, welches als Farbstoff benutzt wird, ist das saure Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht bekannten Purpursäure: $C^8H^5N^5O^6$. Es wird erhalten, wenn man Harnsäure oder deren Salze in mäßig konzentrierter Salpetersäure löst, die gelbe Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Rotfärbung verdunstet und den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak sättigt. Murexid wird ferner gebildet beim Leiten von Ammoniakgas über Alloxantin bei 100°, oder beim Versetzen einer warmen Lösung von Alloxantin und Alloxan mit Ammoniumcarbonat.

Zur Darstellung des Murexids füge man zu 1 Tl. Harnsäure, die in einer Porzellanschale mit 32 Tln. Wasser im Sieden erhalten wird, allmählich unter jedesmaligem Abwarten der heftigen Reaktion in kleinen Portionen so lange Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42, die zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Hierauf koche man die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit mit dem Rückstande, filtriere, dampfe ein, bis die Flüssigkeit Zwiebelfarbe angenommen hat, lasse auf 70° erkalten, neutralisiere mit verdünnter Ammoniaklösung und stelle zur Kristallisation beiseite (Liebig, Wöhler).

Am zweckmäßigsten wird das Murexid dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches aus 4 Tln. Amidobarbitursäure (Uramil[1]) und 3 Tln. Quecksilber-

[1]) Zur Darstellung des Uramils: $C^4H^5N^3O^3$, Amidobarbitursäure, versetze man eine siedende Lösung von Alloxantin mit luftfreier Salmiaklösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Uramil in weißen, in Wasser unlöslichen Nadeln ab, während Alloxan und freie Salzsäure in Lösung bleiben:

$$C^8H^4N^4O^7 + NH^4Cl = C^4H^5N^3O^3 + C^4H^2N^2O^4 + HCl.$$

Aus der Barbitursäure (s. S. 866) läßt sich das Uramil darstellen, indem man dieselbe durch salpetrige Säure in Nitrosobarbitursäure (Violursäure) überführt und diese durch Reduktion mit Jodwasserstoff dann in Amidobarbitursäure (Uramil) verwandelt.

Durch Eindampfen mit cyansaurem Kalium geht das Uramil in das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure (s. S. 868) über. Letztere bildet ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches, kristallinisches Pulver.

oxyd mit 120 Tln. Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, bis zum Sieden. Die siedend heiß filtrierte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Kristalle von Murexid, besonders nach Zusatz von Ammoniumcarbonat zu der fast abgekühlten Lösung (Beilstein).

Das Murexid kristallisiert in vierseitigen, glänzenden, cantharidengrünen Tafeln oder Prismen. Im durchfallenden Licht erscheinen die Kristalle purpurrot. Zerrieben liefern sie ein dunkelrotes Pulver. In kaltem Wasser löst sich das Murexid nur wenig auf; in heißem Wasser ist es etwas leichter, und zwar mit prachtvoller Purpurfarbe, löslich. In Kalilauge löst es sich mit tief blauvioletter Farbe. Die Purpursäure läßt sich nicht aus ihren Salzen isolieren, da sie im Momente der Abscheidung in Uramil und Alloxan zerfällt.

Beim Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von cyansaurem Kalium geht das Murexid in das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure: $C^5H^5KN^4O^4 + H^2O$, über.

Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sowie neben Glycocoll und Pseudoxanthin beim Erhitzen von Harnsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 864). Synthetisch wird die Hydurilsäure erhalten bei neunstündigem Erhitzen von Harnstoff, Äthantetracarbonsäureäthyläther und alkoholischer Natriumalkoholatlösung auf 60 bis 70° (Conrad). Sie kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in schwer löslichen, farblosen Prismen, mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Tafeln. Eisenchlorid färbt ihre Lösung und die ihrer Salze dunkelgrün. Salpetersäure bildet daraus Nitrosobarbitursäure: $C^4H^3(NO)N^2O^3 + H^2O$ (Violursäure), und Nitrobarbitursäure: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3 + 3H^2O$ (Dilitursäure).

Uroxansäure: $C^5H^8N^4O^6$, entsteht, wenn eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Bei langer Sauerstoffeinwirkung bildet sich nebenbei die zweibasische Oxonsäure: $C^4H^5N^3O^4$.

Allantoin: $C^4H^6N^4O^3$ oder $CO\left\langle\begin{matrix} NH-CH-HN \\ | \\ NH-CO\ \ H^2N \end{matrix}\right\rangle CO$, ist ein konstantes terminales Produkt des Säugetierstoffwechsels. Dasselbe findet sich im Harn noch gesäugter Kälber (Wöhler), im Hundeharn bei Respirationsstörungen (Frerichs, Staedeler), im menschlichen Harn, besonders der Neugeborenen und der Schwangeren, sowie nach dem Genuß großer Mengen von Gerbsäure (Gusserow), im leukämischen Blute, im Fruchtwasser und in der Allantoisflüssigkeit der Kühe (Vauquelin, Lassaigne, Wöhler). Es kommt ferner vor in jungen Platanentrieben, in jungen Acersprossen, in der Kastanienrinde, in den Weizenkeimen und in anderen Pflanzen (E. Schulze, Bosshard, Barbieri). Es entsteht bei der Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd, Ferricyankalium und anderen Oxydationsmitteln, sowie beim Erhitzen gleicher Teile Mesoxalsäure und Harnstoff auf 110°. Auch durch überlebende Hundeleber und Rinderniere wird Harnsäure in Allantoin verwandelt (Wiechowski).

Zur Darstellung des Allantoins suspendiert man 100 g Harnsäure in 2 Liter Wasser, bringt letztere durch Zusatz von Natronlauge in Lösung und fügt unter Umschütteln eine kalte konzentrierte Lösung von 62 g $KMnO^4$ zu. Nach eingetretener Entfärbung wird das Gemisch rasch filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft (Sundwik).

Das Allantoin kristallisiert in wasserhellen, in kaltem Wasser wenig (1 : 180), in kaltem Alkohol fast gar nicht löslichen, glänzenden Prismen. Schmelzp. 231°.

Zum Nachweis des Allantoins im Harn fällt man denselben mit Barytwasser aus, neutralisiert das Filtrat genau mit Schwefelsäure und dampft die abermals filtrierte Flüssigkeit bis zur beginnenden Kristallisation ein. Die noch warme Flüssigkeit wird hierauf mit so viel Alkohol vermischt, daß eben ein sich gut abscheidender Niederschlag entsteht, die alkoholische Lösung dann abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgefällt. Der Niederschlag ist zu sammeln, nach dem Trocknen mit wenig kaltem Wasser zu waschen und dann aus heißem Wasser umzukristallisieren. Das Allantoin scheidet sich hierauf direkt in charakteristischen Kristallen aus (Meissner).

Sicherer soll nach Wiechowski der Nachweis des Allantoins gelingen, wenn man den Harn usw. zunächst mit Phosphowolframsäure ausfällt, das Filtrat dann mit Bleiessig und schließlich mit Silberacetat behandelt. Das schließlich erhaltene, zuvor von Blei und Silber durch H^2S befreite Filtrat ist hierauf mit Natronlauge zu neutralisieren und mit Mercuriacetatlösung (5 : 100), unter Zusatz von Natriumacetatlösung (3 : 10), auszufällen. Das hierdurch abgeschiedene Allantoinquecksilber liefert nach dem Auswaschen und Zerlegen mit H^2S reines Allantoin.

Zersetzungsprodukte des Allantoins sind: Hydantoin: $C^3H^4N^2O^2$ (Glycolylharnstoff); Hydantoinsäure: $C^3H^6N^2O^3$ (Glycolursäure); Glycoluril: $C^4H^6N^4O^2$; Allantursäure: $C^3H^4N^2O^3$; Allantoxansäure: $C^4H^3N^3O^4$; Allantoinsäure: $C^4H^8N^4O^4$, usw.

Xanthin: $C^5H^4N^4O^2$,

(Harnige Säure, Xanthinoxyd, Dioxypurin.)

Das Xanthin findet sich im tierischen Organismus sehr verbreitet vor, z. B. im Harn (0,03 g in der Tagesmenge des normalen Harns) besonders nach dem Gebrauch von Schwefelbädern (Dürr), in der Leber, in der Milz, in der Pankreasdrüse, im Gehirn, im Muskelfleisch des Pferdes, des Ochsen und der Fische (Scherer) usw. In größerer Menge kommt es in einigen seltenen menschlichen Harnsteinen vor, die oft ganz daraus bestehen. Auch in einigen Guanosorten (Strecker), in den Faeces, sowie im Pekkotee, in jungen Kartoffelknollen, in den Sprossen des Ahorns und der Platane, in Lupinen- und Kürbiskeimlingen, im jungen Grase, im Rübensaft und in verschiedenen anderen Pflanzen ist dasselbe neben Hypoxanthin und Guanin, zum Teil wohl als Spaltungsprodukt der Nucleïne bzw. der Nucleïnsäuren, gefunden worden (Baginski, Kossel, Salomon, v. Lippmann u. a.).

Das Xanthin entsteht nicht durch Reduktion der Harnsäure mittels Natriumamalgam, dagegen anscheinend durch Einwirkung von Natronlauge und Chloroform (s. S. 864), sowie besonders glatt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin.

Zur Darstellung des Xanthins löst man 10 g Guanin in einem heißen Gemisch aus 150 g Wasser und 20 g reiner Schwefelsäure, kühlt die Lösung auf 70 bis 80° ab und fügt allmählich die Lösung von 8 g Natriumnitrit zu. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Xanthin ab und wäscht es mit Wasser aus (E. Fischer).

Künstlich läßt sich Xanthin erhalten, indem Trichlorpurin: $C^5HN^4Cl^3$ (s. Adenin), durch Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° zunächst in Diäthoxy-Chlorpurin: $C^5H(O.C^2H^5)^2N^4Cl$, verwandelt und letzteres durch Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Xanthin: $C^5H^4N^4O^2$, übergeführt wird (E. Fischer).

Xanthin bildet ein weißes (im unreinen Zustande gelbes), meist amorphes Pulver oder kleine Schuppen, die sich kaum in kaltem (1 : 14200), schwer in heißem Wasser lösen. Aus heißer, mit wenig Alkali bereiteter Lösung (1 : 2000) scheidet es sich nach dem Übersättigen mit Essigsäure in dünnen, glänzenden, rhombischen Blättchen aus. Von starken Säuren wird es, namentlich in der Wärme, leicht gelöst, damit kristallisierbare, leicht zersetzliche Salze liefernd. Auch in Ätzalkalien und in Ammoniak ist es leicht löslich. Aus letzterer Lösung scheidet Silbernitrat einen gelatinösen, nicht ganz konstant zusammengesetzten Niederschlag von Xanthinsilber: $C^5H^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$, ab. Bleiacetat scheidet aus der Lösung des Xanthins in 2 Mol. NaOH kristallinisches Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$, aus. Quecksilberchlorid bewirkt in wässeriger Xanthinlösung (noch 1 : 30000) eine Fällung; Kupferacetat scheidet daraus erst beim Kochen gelbgrüne Flocken aus. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure liefert es Harnstoff und Alloxan. Mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, wird es in Glycocoll, NH^3, CO^2 und Ameisensäure gespalten.

Durch elektrolytische Reduktion in stark schwefelsaurer Lösung geht das Xanthin in Desoxyxanthin: $C^5H^6N^4O$, welches farblose, schwer lösliche Nädelchen bildet, über. Durch Oxydation liefert letzteres Oxypurin: $C^5H^4N^4O$; farblose, schwer lösliche Nadeln (Tafel). Durch ein in verschiedenen tierischen Organen enthaltenes Ferment wird Xanthin zu Harnsäure oxydiert.

Erkennung. In Salpetersäure löst sich das Xanthin beim Erwärmen ohne Gasentwickelung auf; nach dem Verdunsten der Lösung bleibt ein gelber, durch Ammoniak nicht purpurfarben werdender Rückstand, der sich durch Kalilauge gelbrot und beim Erwärmen schön violettrot färbt (Strecker). Guanin liefert dieselbe Reaktion. Zum Nachweise von Xanthin neben Harnsäure, wie z. B. in gewissen Harnsteinen, extrahiere man die fein gepulverte Masse mit erwärmter Salzsäure, welche nur das Xanthin, nicht aber die Harnsäure löst, und benutze die so erzielte Lösung nach dem Verdunsten zu obiger Reaktion (vgl. auch S. 864). Beim langsamen Erkalten scheidet sich das salzsaure Xanthin in Warzen aus, welche aus mikroskopischen, spitzen, rhomboedrischen Tafeln, die häufig in Gruppen oder Drusen zusammenliegen, bestehen. Mit Silbernitrat gibt die Lösung des Xanthins in Salpetersäure einen weißen, in heißer Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silbernitrat-Xanthin: $C^5H^4N^4O^2 + AgNO^3$, welcher in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln kristallisiert.

Wird das Xanthin mit einigen Tropfen frischen Chlorwassers eingedampft und der Verdampfungsrückstand unter einer Glasglocke der Einwirkung von Ammoniakdampf ausgesetzt, so färbt sich derselbe schön rosenrot (Weidel, Kossel). Diese auf der Bildung von Alloxan beruhende Reaktion kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das Xanthin mit etwas Chlorwasser oder mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat kocht, die Lösung im Wasserbade verdunstet und dann den Rückstand der Einwirkung von Ammoniak aussetzt (E. Fischer). Harnsäure verhält sich ähnlich. Fügt man zu einer Lösung des Xanthins in Natronlauge Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung, so tritt eine blaugrüne, bald in Braun und schließlich in Gelb übergehende Färbung auf (Simon).

Eine mit dem Xanthin isomere, demselben jedoch sehr ähnliche Verbindung, das Pseudoxanthin, entsteht beim Erhitzen von Harnsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 864). Ein weiteres Isomeres, das Isoxanthin, entsteht durch Reduktion der Diazo-Nitrosoverbindung des Methyluracils (s. S. 863).

Heteroxanthin: $C^5H^3(CH^3)N^4O^2$ (7-Methylxanthin[1]), findet sich neben 1-Methylxanthin und Paraxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (Urotheobromin, 1,7-Dimethylxanthin), in geringer Menge im normalen menschlichen Harn (Salomon). In etwas größerer Menge treten diese Methylxanthine im Harn auf nach Genuß von Theobromin oder Coffeïn (Gottlieb, Krüger). Das Heteroxanthin ist ein weißes, dem Xanthin ähnliches, kristallinisches Pulver, welches durch Umkristallisation aus heißem Wasser (Löslichkeit 1 : 142) in glänzende Nadeln verwandelt werden kann; das 1-Methylxanthin scheidet sich aus heißem Wasser als farbloses, nicht glänzendes Pulver ab. Das Paraxanthin bildet farblose, glasglänzende, meist sechsseitige Tafeln. Das Paraxanthin schmilzt gegen 294°; es löst sich in 24 Tln. heißen Wassers. Hetero- und Paraxanthin geben nicht die Streckersche Salpetersäurereaktion, wohl aber die Weidel-Kosselsche Reaktion des Xanthins. Mit Ätzalkalien gehen Hetero- und Paraxanthin schwer lösliche, kristallinische Verbindungen ein. 1-Methylxanthin liefert die Streckersche und die Weidel-Kosselsche Xanthinreaktion.

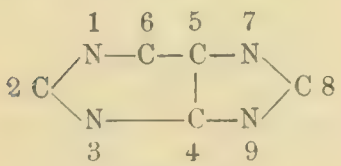
Heteroxanthin wird künstlich erhalten, indem man Theobromin mit $POCl^3$ auf 140° erhitzt und das hierbei gebildete Methyl-Dichlorpurin: $C^6H^4N^4Cl^2$, dann durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° in Heteroxanthin: $C^6H^6N^4O^2$, verwandelt (E. Fischer).

Paraxanthin resultiert, wenn das Methyl-Dichlorpurin zunächst durch Natronlauge in Methyl-Oxychlorpurin: $C^6H^5N^4OCl$, dieses alsdann durch Einwirkung von KOH und CH^3J in Dimethyl-Oxychlorpurin: $C^7H^7N^4OCl$, verwandelt und letzteres endlich mit rauchender Salzsäure auf 130° erhitzt wird (E. Fischer).

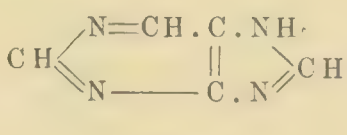
Über das Theobromin, Pseudotheobromin und Theophyllin, welche auch als Dimethylxanthine anzusprechen sind, sowie über das Coffeïn (Trimethylxanthin) s. dort.

---

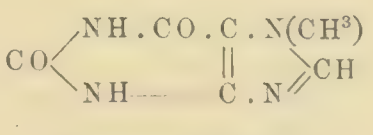
[1]) Der der Harnsäure und ihren Derivaten zugrunde liegende Kohlenstoff-Stickstoffkern C^5N^4 wird als „Purinkern" bezeichnet; die einzelnen Atome werden zur Kennzeichnung der Stellung der mit demselben in Verbindung stehenden Gruppen mit den Zahlen 1 bis 9 versehen:



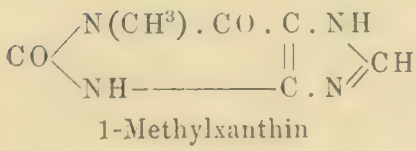
Purinkern



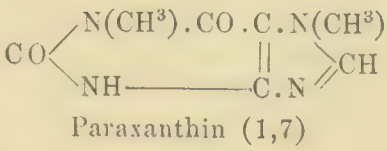
Purin



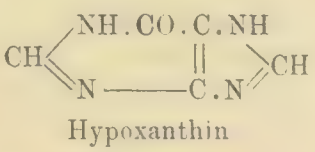
Heteroxanthin (7)



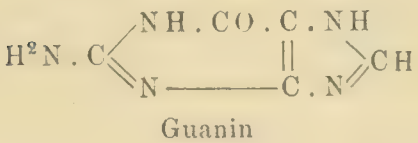
1-Methylxanthin



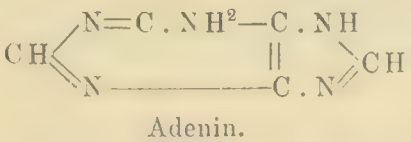
Paraxanthin (1,7)



Hypoxanthin



Guanin



Adenin.

Das Purin: $C^5H^4N^4$, die Grundsubstanz der Harnsäure- oder Purinderivate, bildet farblose, bei 216° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle von gleichzeitig saurem und basischem Charakter. Trichlorpurin (s. S. 874) wird zu dessen Darstellung durch Jodwasserstoffsäure bei 0° zunächst in Dijodpurin verwandelt und letzteres dann mit Zinkstaub nnd Wasser reduziert (E. Fischer).

Hypoxanthin: $C^5H^4N^4O$ (Sarkin), kommt im tierischen und anscheinend auch im pflanzlichen Organismus, meist in Begleitung von Xanthin und verwandten Stoffen, ziemlich verbreitet vor. Im Harn ist es ebenfalls als normaler Bestandteil nachgewiesen (Salomon). Am reichlichsten findet es sich im Sperma des Lachses (Piccard), im Muskelfleisch und in dem daraus dargestellten Fleischextrakt (Strecker), sowie in der Preßhefe (Kossel). In geringerer Menge kommt es vor in der Leber, in der Milz, im Blute, im Kartoffelfleisch, im Pekkotee, im schwarzen Senfsamen, in den Keimlingen der Kürbisse und Lupinen, in den Zuckerrüben und vermutlich in noch vielen anderen Pflanzen (s. Xanthin). Es ist jedoch noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob das Hypoxanthin in den tierischen und pflanzlichen Organen schon präexistiert oder erst bei der Verarbeitung derselben durch Spaltung der darin enthaltenen Nucleïne (s. Eiweißstoffe) gebildet wird. Zur Darstellung des Hypoxanthins kocht man Preßhefe mehrere Stunden lang mit ganz verdünnter Schwefelsäure (5 ccm konzentrierte H^2SO^4: ein Liter Wasser), fällt letztere alsdann durch Barytwasser aus, dampft das Filtrat ein und scheidet aus demselben das Hypoxanthin durch Ammoniak und Silbernitrat ab. Das ausgeschiedene Hypoxanthinsilber ist mit verdünntem Ammoniak auszuwaschen und durch Umkristallisieren aus heißer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1 zu reinigen. Aus der salpetersäurehaltigen Mutterlauge des Hypoxanthinsilbers kann durch Zusatz von Ammoniak das Xanthin als Xanthinsilber ausgeschieden werden. Das auf die angegebene Weise gewonnene Hypoxanthin-Silbernitrat ist zur Entfernung der Salpetersäure mit Ammoniak und etwas Silbernitrat einige Zeit lang zu digerieren, dann abzufiltrieren, auszuwaschen, in Wasser zu suspendieren, die Mischung zum Kochen zu erhitzen und H^2S einzuleiten. Das heiße, farblose Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten reines Hypoxanthin (Kossel).

Künstlich wird Hypoxanthin erhalten, indem Trichlorpurin: $C^5HN^4Cl^3$ (s. S. 874), zunächst mit Normal-Kalilauge auf 100° erhitzt und hierdurch in Dichlor-Hypoxanthin: $C^5H^2Cl^2N^4O$, verwandelt wird. Letzteres geht alsdann bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Hypoxanthin: $C^5H^4N^4O$, über (E. Fischer).

Das Hypoxanthin kristallisiert in farblosen, mikroskopischen Kristallnadeln, welche in kaltem Wasser schwer (1 : 1400), in heißem Wasser leichter (1 : 70) löslich sind. Mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt es sich zu kristallisierenden Verbindungen. Mit Salpetersäure abgedampft, gibt es mit Kalilauge nicht die Reaktion wie das Xanthin, ebensowenig liefert es die Weidel-Kosselsche und die Simonsche Xanthinreaktion. Silbernitrat scheidet aus der heißen salpetersauren Lösung des Hypoxanthins Hypoxanthin-Silbernitrat: $C^5H^4N^4O$, $AgNO^3$, als eine in Wasser unlösliche, in weißen Nadeln kristallisierende Verbindung aus. Pikrinsäure scheidet aus verdünnter Hypoxanthinlösung allmählich einen gelben, kristallinischen Niederschlag von Hypoxanthinpikrat ab, welcher in heißem Wasser leicht löslich ist; Metaphosphorsäure bewirkt unter diesen Bedingungen keine Fällung (Unterschied vom Guanin und Adenin, s. dort). Quecksilberchloridlösung, im Überschuß angewendet, erzeugt einen schweren, weißen Niederschlag. Nach Einwirkung von Zink und Salzsäure nimmt die Hypoxanthinlösung auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge an der Luft rubinrote und dann braunrote Färbung an (Kossel).

Episarkin: $C^4H^5N^3O$, findet sich in geringer Menge im menschlichen Harn (Balke, Salomon). Farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, nadelförmige Kriställchen, welche die Xanthinreaktionen (s. S. 870) nicht geben. In konzentrierter Salzsäure gelöst und mit wenig Kaliumchlorat

eingedampft, liefert es einen weißen Rückstand, der sich in einer Ammoniakatmosphäre intensiv violett färbt. Episarkin ist vielleicht identisch mit Epiguanin (s. S. 874).

Guanin: $C^5H^5N^5O$, Amidooxypurin, ist ein Bestandteil des Peruguano (etwa $^3/_4$ Proz.), der Exkremente der Kreuzspinne (Gorup-Besanez), der Leber und der Pankreasdrüse des Ochsen (Scherer), der Schuppen des Weißfisches (Bethe), der Blase und des Retinaepithels der Fische, der Haut der Schildkröten und anderer Reptilien (Ewald, Krukenberg), der Hefe, der Zuckerrüben und vieler anderer Pflanzen (s. Xanthin). Als Konkretion kommt es im Schweinefleisch bei der sog. Guaningicht der Schweine vor (Virchow). Ob Guanin im normalen menschlichen Harn vorkommt, ist zweifelhaft, dagegen findet es sich in den Faeces.

Zur Darstellung des Guanins erhitzt man 10 kg in Wasser fein verteilten Peruguano mit einer dünnen, aus 3 bis 4 kg Ätzkalk dargestellten Kalkmilch in einem Kessel 3 bis 4 Stunden lang bis fast zum Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch grünlich gefärbt erscheint. Hierauf koliert man, preßt den Rückstand aus und kocht letzteren mit Wasser abermals 1 bis 2 Stunden lang, um alsdann die Mischung von neuem zu kolieren und das Ungelöste auszupressen. Die vereinigten, filtrierten Auszüge werden hierauf mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Harnsäure bleibt hierbei größtenteils ungelöst, während das Guanin als salzsaures Salz in Lösung geht und beim Verdunsten sich ausscheidet. Aus dem salzsauren Guanin kann das Guanin durch Ammoniak abgeschieden und durch Wiederauflösen in heißer Salpetersäure und abermaliges Zerlegen des beim Erkalten sich ausscheidenden salpetersauren Guanins mit Ammoniak gereinigt werden.

Auch aus den Schuppen des Weißfisches, *Alburnus lucidus*, läßt sich das Guanin leicht durch Abschlämmen und darauf folgende weitere Reinigung gewinnen.

Künstlich wird das Guanin erhalten, indem man Oxydichlorpurin: $C^5H^2N^4OCl^2$ (s. S. 874), durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° in Chlorguanin: $C^5H^4ClN^5O$, verwandelt und dieses mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Guanin: $C^5H^5N^5O$, reduziert (E. Fischer).

Über die Synthese des Guanins aus Guanidin nach W. Traube s. Theobromin.

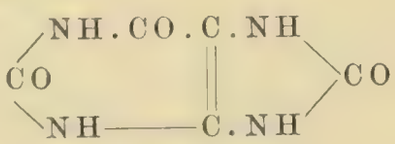
Das Guanin ist gewöhnlich ein weißes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Äther fast unlösliches Pulver, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen zu kristallisierbaren Verbindungen vereinigt. Aus heißen, sehr verdünnten alkalischen Lösungen (1 : 2000) scheidet es sich beim Ansäuern mit Essigsäure als mattes Kristallpulver aus. Salpetrige Säure führt es in Xanthin über; Salzsäure und Kaliumchlorat zerlegen es in Guanidin (s. S. 854), Parabansäure und Kohlensäureanhydrid. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wird das Guanin in NH^3, CO^2, Ameisensäure und Glycocoll gespalten. Durch elektrolytische Reduktion geht das Guanin in schwefelsaurer Lösung in das leicht zersetzliche Desoxyguanin: $C^5H^7N^5$, über (Tafel, Ach).

Kalt gesättigte Natriumpikratlösung (Pikrinsäurelösung ist etwas weniger reaktionsfähig) scheidet selbst aus sehr verdünnter Lösung des salzsauren Guanins einen kristallinischen, lebhaft orangegelben, seidenartig glänzenden Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop pinselförmige oder farnkrautartige Gruppierung zeigt. Hypoxanthin liefert unter diesen Bedingungen kaum gelblich gefärbte, prismatische Nadeln. Konzentrierte Kaliumchromat-

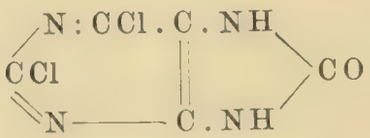
lösung scheidet aus der Lösung des salzsauren Guanins orangerote, Ferricyankaliumlösung gelbbraune Kristalle ab. Xanthin und Hypoxanthin werden hierdurch nicht gefällt. Durch Metaphosphorsäure wird Guanin aus stark verdünnter, schwach saurer Lösung vollständig als Metaphosphat abgeschieden (Unterschied vom Hypoxanthin und Adenin, s. dort). Silbernitrat fällt Guanin in salpetersaurer Lösung als Guaninsilbernitrat: $C^5H^5N^5O.AgNO^3$, welches in kalter Salpetersäure fast unlöslich ist. Mit Salpetersäure und Kalilauge liefert das Guanin dieselbe Reaktion wie das Xanthin, dagegen zeigt es nicht die Weidel-Kosselsche Xanthinreaktion.

Epiguanin: $C^5H^4(CH^3)N^5O$, 7-Methylguanin, findet sich in geringer Menge im Harn (Krüger, Salomon). Feine, weiße, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Aus der Lösung in heißer konzentrierter Natronlauge scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in breiten, glänzenden Nadeln aus. Das schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 257°. Salpetrige Säure führt es in Heteroxanthin über. Liefert die Weidel-Kosselsche Xanthinreaktion.

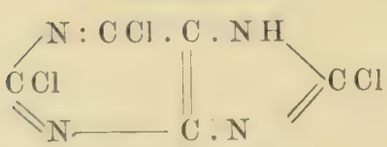
Adenin: $C^5H^5N^5 + 3H^2O$, Amidopurin, findet sich besonders im Sperma des Karpfens (Kossel) vor; auch in der Thymus- und Pankreasdrüse (Kossel), in der Leber, in der Milz, in den Nieren (Kronecker), im leukämischen Harn (Stadthagen) und in den Faeces ist es beobachtet. Dasselbe wird in kleiner Menge bei der Darstellung des Hypoxanthins aus tierischen Organen, Rübensaft, Preßhefe, Pekkotee usw. gewonnen (vgl. S. 872 u. 876). Künstlich wird das Adenin auf folgende Weise erhalten: Harnsäure wird durch Erhitzen mit $POCl^3$ auf 165° zunächst in Oxydichlorpurin: $C^5H^2N^4OCl^2$, verwandelt und letzteres dann durch Erhitzen mit der 70fachen Menge $POCl^3$ auf 152° in Trichlorpurin: $C^5HN^4Cl^3$ (Schmelzpunkt 188°), übergeführt. Wird letzteres hierauf mit Ammoniak auf 100° erhitzt, so resultiert Amido-Dichlorpurin: $C^5H^3N^5Cl^2$, welches durch Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure Adenin: $C^5H^5N^5$, liefert (E. Fischer):



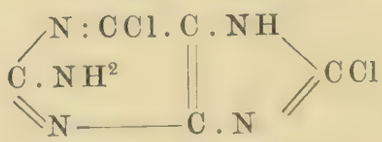
Harnsäure



Oxydichlorpurin



Trichlorpurin



Amidodichlorpurin.

Auch aus dem Einwirkungsprodukte von Methylencyanid auf Thioharnstoff ist das Adenin synthetisch dargestellt (W. Traube, Ann. d. Chem. **331**, 64).

Lange, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln. Gibt mit Säuren gut kristallisierende Salze. Sublimiert bei 220° unzersetzt in feinen, weißen Nadeln, die sich in 1086 Tln. kalten Wassers lösen. Salpetrige Säure verwandelt es in Hypoxanthin. Auch durch Fäulnis wird Adenin in Hypoxanthin übergeführt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wird Adenin in NH^3, CO^2, Ameisensäure und Glycocoll gespalten. Pikrinsäure scheidet aus sehr verdünnter Adeninlösung gelbes, kristallinisches Adeninpikrat aus. Mit Gold- und Platinchlorid liefert Adenin kristallisierende Doppelsalze. Durch Quecksilberchlorid wird dasselbe gefällt. Ammoniakalische Silbernitratlösung bewirkt eine in Ammoniak unlösliche Fällung von Adeninsilber: $C^5H^3Ag^2N^5$. Metaphosphorsäure fällt Adeninlösung, jedoch löst sich der Niederschlag

in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auf. Durch Bleiacetat und Ammoniak wird Adenin nicht gefällt (Unterschied von Hypoxanthin). Eisenchlorid färbt die wässerige Adeninlösung intensiv rot. Ferro- und Ferricyankalium, sowie Cadmiumchlorid rufen in 0,5 proz. Lösung keine Fällung hervor, wohl aber nach Zusatz von Essigsäure. Das Adenin liefert nicht die Salpetersäure-Kali-Reaktion, ebensowenig die Weidel-Kosselsche Reaktion des Xanthins. Mit Zink und Salzsäure reduziert, liefert es eine Lösung, welche nach Zusatz überschüssiger Natronlauge sich an der Luft zunächst rot, dann braun färbt.

Lepidoptersäure: $C^{11}H^{12}N^8O^{10}$, bildet das grüne Pigment der Lepidopterenflügel, aus denen sie durch salzsäurehaltiges Wasser als grüne, amorphe Masse extrahiert werden kann. Sie ist eine zweibasische Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser, Harnstoff, Alloxan und CO^2, beim Kochen mit Salzsäure Harnsäure liefert (Griffiths). Die Flügeldecken der Coleopteren enthalten einen amorphen, roten Farbstoff, das Coleopterin: $C^7H^5NO^5$ (Griffiths).

Carnin: $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$ (?), ist im Muskelfleisch und in dem daraus bereiteten Fleischextrakt (nach Weidel etwa 1 Proz.), sowie im Froschfleisch und dem Fleische gewisser Süßwasserfische (Krukenberg, Wagner) vorhanden. Nach Pouchet ist das Carnin auch ein normaler Bestandteil des menschlichen Harns, nach v. Lippmann auch des Rübensaftes. Zur Darstellung desselben wird die Lösung des Fleischextraktes in der sechsfachen Menge Wassers mit Barytwasser genau ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus den heißen Auszügen das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit ist alsdann auf ein kleines Volum einzudampfen, mit konzentrierter Silbernitratlösung zu fällen, die ausfallende Silberverbindung des Carnins zur Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak zu digerieren, das Ungelöste in heißem Wasser zu verteilen und durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen.

Das Carnin, welches nach Weidel ein Atom Sauerstoff mehr enthält als das Theobromin, bildet kreideweiße, neutral reagierende, mikroskopische Kriställchen, die schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. Nach Haiser und Wenzel ist das „Carnin" ein äquivalentes Gemisch aus Hypoxanthin und Inosin, einer Verbindung, die durch Säuren in Hypoxanthin und eine Pentose gespalten wird (s. Inosinsäure).

Die **Xanthinbasen** (Nucleïnbasen, Alloxurbasen, Purinbasen): Xanthin, 1-Methylxanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Hypoxanthin, Guanin, Episarkin, Epiguanin, Adenin und Carnin, unterscheiden sich von der Harnsäure durch die Löslichkeit in erwärmter Salzsäure oder besser in mäßig verdünnter Schwefelsäure (s. S. 864). Durch ammoniakalische Silbernitratlösung werden alle Xanthinbasen, ebenso wie die Harnsäure, gefällt. Das gleiche gilt von der Phosphowolframsäure, welche jedoch auch Kreatinin, Eiweißstoffe und andere Verbindungen fällt. Durch Kupfersulfat werden bei Gegenwart von Natriumbisulfit (auf 100 ccm Harn 10 ccm Natriumbisulfitlösung von 50 Proz. und 10 ccm Kupfersulfatlösung von 12 Proz.) Harnsäure, Xanthin, 1-Methylxanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Hypoxanthin, Guanin, Episarkin, Epiguanin, Adenin und vielleicht auch noch andere Xanthinbasen als weiße Kupferoxydulverbindungen, besonders beim Erwärmen, abgeschieden.

Zur Isolierung der wichtigsten Xanthinbasen aus pflanzlichen oder tierischen Materialien kocht man dieselben nach Kossel 3 bis 4 Stunden lang mit Schwefelsäure von 0,8 Proz. und befreit alsdann das Filtrat

durch Zusatz von Bleiessig von Eiweiß. Nach abermaligem Filtrieren entfernt man das überschüssige Bleiacetat durch H^2S, verjagt hierauf aus dem Filtrate den H^2S durch Eindampfen und scheidet aus der genügend konzentrierten, zuvor mit Ammoniak neutralisierten Flüssigkeit die Xanthinbasen durch ammoniakalische Silbernitratlösung ab.

Um aus dem Harn die wichtigsten Xanthinbasen abzuscheiden, versetzt man nach Neubauer denselben (100 Liter) mit Ammoniak im Überschuß, filtriert den entstandenen Niederschlag (Erdphosphate, Guanin) nach 24 Stunden ab und versetzt das Filtrat hierauf mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Aus dem Ammoniakniederschlag läßt sich ev. das Guanin isolieren, indem man ihn in Salzsäure löst, die Lösung annähernd neutralisiert und dann mit Natriumpikratlösung versetzt.

Obige Silbernitratniederschläge sind zunächst durch wiederholtes Dekantieren, dann auf dem Filter mit Wasser auszuwaschen, hierauf durch Auflegen auf Fließpapier möglichst von Wasser zu befreien und schließlich unter Zusatz von etwas Harnstoff (zur Beseitigung von N^2O^3) in möglichst wenig Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1 heiß zu lösen. Aus der siedend heiß filtrierten, nicht zu verdünnten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten innerhalb von 12 Stunden ein Gemisch der Silbernitratverbindungen des Hypoxanthins, Guanins und Adenins aus (N), während Xanthin, Hetero- und Paraxanthin in Lösung (L) bleiben.

Der Niederschlag (N) ist abzusaugen, mit etwas Salpetersäure von 1,1 spez. Gew. nachzuwaschen, hierauf in Wasser zu suspendieren, siedend heiß mit H^2S zu zerlegen und die Flüssigkeit heiß zu filtrieren. Das Filtrat wird hierauf eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Hierdurch scheidet sich das Guanin aus, während Hypoxanthin und Adenin in Lösung bleiben. Da jedoch ein Teil des Guanins von dem Ag^2S zurückgehalten wird, so kocht man letzteres mit verdünnter Salzsäure aus und scheidet das Guanin aus dem Filtrate durch Ammoniak ab.

Aus dem Filtrat vom Guanin scheidet sich beim Erkalten, bzw. bei weiterem Verdunsten zunächst das Adenin ab. Das in Lösung verbleibende Hypoxanthin fällt bei der Neutralisation derselben mit Salzsäure aus.

Die xanthinhaltige Lösung (L) wird mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendiert und siedend heiß mit H^2S zerlegt. Das heiß filtrierte Liquidum wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und 12 Stunden lang zur Abscheidung kleiner Mengen von Erdphosphaten stehen gelassen. Nach abermaligem Filtrieren dampft man bis zur beginnenden Trübung ein und läßt alsdann zur Abscheidung der Hauptmenge des Xanthins und Heteroxanthins erkalten. Bei der weiteren Konzentration des Filtrats scheidet sich zunächst noch etwas amorphes Xanthin und schließlich kristallinisches Paraxanthin aus.

Über die Trennung der Xanthinbasen siehe auch Krüger und Salomon, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **24**, 264, **26**, 350 und **45**, 1.

Harn.

Der Harn ist eine von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit, durch welche ein Teil der beim Stoffwechsel zersetzten und für die weitere Verwendung im Organismus nicht verwertbaren Stoffe ausgeschieden wird.

Der normale menschliche Harn ist im frischen Zustande eine klare, durchsichtige, bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei gemischter Kost, infolge eines Gehaltes an Wasserstoffionen liefernden sauren Alkaliphosphaten, geringen Mengen von organischen Säuren, vielleicht auch von freier Phos-

phorsäure, schwach saure Reaktion zeigt. Er besitzt bitterlich-salzigen Geschmack und einen eigentümlichen, durch die Art der Nahrung mehr oder minder beeinflußten Geruch. Das spez. Gew. des Harns schwankt zwischen 1,010 bis 1,030, meist beträgt es für das Tagesquantum 1,017 bis 1,020. Die zu verschiedenen Zeiten entleerten Harnmengen zeigen gewöhlich ein verschiedenes spez. Gew. Wird normaler menschlicher Harn einige Zeit aufbewahrt, so setzt sich nach und nach ein Wölkchen von Schleim ab, allmählich verstärkt sich häufig die saure Reaktion, und es scheiden sich dann mehr oder minder gefärbte Kristalle von Harnsäure, zuweilen auch von Calciumoxalat (s. S. 516) aus. Bei noch längerem Stehen verschwindet die saure Reaktion des Harns wieder, er nimmt neutrale und schließlich alkalische Reaktion an, indem er anfängt zu faulen und unter Bildung von Ammoniumcarbonat (aus dem Harnstoff) Kristalle von Ammonium-Magnesiumphosphat abzuscheiden.

Bei vorwiegend vegetabilischer Nahrung ist der Harn meist etwas trübe infolge einer Ausscheidung von Schleim, sowie von kohlensaurem und oxalsaurem Calcium. Die Reaktion ist im letzteren Falle eine alkalische.

Die Menge des täglich entleerten Harns ist je nach der Menge der aufgenommenen Flüssigkeiten und der Stärke der Hautausdünstung eine sehr wechselnde; sie beträgt im Mittel beim Erwachsenen 1500 ccm. Der normale menschliche Harn enthält etwa 4 Proz. feste Stoffe (60 g im Tagesquantum), welche sich zusammensetzen aus Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium und Spuren von Eisen, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, sowie Spuren von Fluor- und Kieselsäure, sowie aus Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin, Xanthin, Xanthinbasen, Methylguanidin und anderen Basen, Indol, Oxproteïnsäure, Oxalsäure, Hippursäure, Oxalursäure, Bernsteinsäure, Glycerinphosphorsäure, Alkylschwefelsäuren, Rhodanwasserstoffsäure, Extraktivstoffen, Farbstoffen usw. Die im Harn enthaltenen organischen Stoffe betragen etwa 2,5 Proz., die anorganischen Stoffe etwa 1,5 Proz. Die im Harn gelösten Gase bestehen im wesentlichen aus Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Stickstoff und Sauerstoff. Die Farbe des normalen Harns wird durch Urochrom und Spuren von Hämatoporphyrin bedingt. Bisweilen enthält derselbe auch Uroerythrin, sowie Urobilin oder Hydrobilirubin, häufig aber auch nur die Muttersubstanz dieses Farbstoffes, das Urobilinogen, aus welchem erst beim Stehen des Harns an der Luft Urobilin gebildet wird. Das Urochrom erteilt dem Harn die gelbe Grundfarbe, das Hämatoporphyrin und das Uroerythrin besitzen eine rote, das Urobilin eine braune Farbe. Die Farbstoffe des normalen Harns werden durch Bleiacetatlösung und Bleiessig abgeschieden, sowie durch Digestion mit Tierkohle vollständig entfernt.

Der normale Harn zeigt infolge eines geringen Gehaltes an gepaarten Glycuronsäuren eine sehr schwache Linksdrehung (etwa $0{,}05^0$). Derselbe übt auch eine sehr schwache Reduktion auf Fehlingsche Kupferlösung aus, entsprechend etwa einem Gehalt von 0,1 Proz. Traubenzucker.

Im Harn kranker Menschen, dem sogenannten pathologischen Harn, können noch eine Reihe von anderen Bestandteilen vorkommen, wie z. B. Eiweißstoffe und deren Zersetzungsprodukte: Leucin, Tyrosin, Peptone; Traubenzucker, Inosit, Blutfarbstoff und Zerfallprodukte desselben, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Aceton, Acetessigsäure, β-Oxybuttersäure, Milchsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Cystin, Fette, viel Schleim, Eisen, Harnzylinder usw.

Beim Gebrauch verschiedener Arzneimittel finden sich Teile derselben bisweilen im Harn als solche wieder, wie z. B. von Jodiden, Bromiden, Arsen-

und Quecksilberverbindungen, Salicylsäure, Alkaloiden usw., zum Teil werden dieselben als Umwandlungsprodukte ausgeschieden, wie z. B. das Chloral als Urochloralsäure, der Campher als Campherglycuronsäure usw.

Qualitative Prüfung des Harns.

Bei der qualitativen Prüfung des Harns pflegt man zunächst auf die Farbe, den Geruch, die trübe oder klare Beschaffenheit, die Reaktion und das spez. Gew. desselben Rücksicht zu nehmen.

a) Farbe. Die Farbe des normalen Harns ist eine gelbe mit einem größeren oder geringeren Stich ins Rote. Die Farbe des pathologischen Harns schwankt zwischen fast Farblos und Braunschwarz. Um die Farbe des Harns zu beurteilen, gieße man denselben nach der Filtration entweder in ein etwa 2 bis 3 cm weites Reagenzglas in solcher Menge, daß die Höhe der Flüssigkeitsschicht 10 bis 12 cm erreicht, und beobachte die Färbung, welche beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitsschicht gegen einen weißen Untergrund auftritt, oder man gieße den filtrierten Harn in größerer Menge in ein etwa 10 bis 12 cm weites Gefäß und betrachte ihn im durchfallenden Lichte.

Man unterscheidet nach Vogel blasse Harne: fast farblos bis strohgelb —, normal gefärbte Harne: goldgelb bis bernsteingelb —, hochgestellte Harne: rotgelb bis rot —, dunkle Harne: mit einem Stich ins Braune, dunkel bierfarbig bis schwärzlich —.

Die abnorme Färbung des Harns kann durch Blutfarbstoff, Gallenfarbstoffe, Indican, sowie durch größere Mengen von Phenol- oder Brenzcatechinschwefelsäure bedingt sein. Über deren Nachweis siehe dort. Auch der Genuß von Rheum, Frangula, Senna, Cina, Antipyrin usw. kann eine mehr oder minder dunkle Harnfärbung veranlassen. Das Vorhandensein von Fetttröpfchen (bei Chylurie) macht den Harn milchig und infolgedessen nicht klar filtrierbar. Das Fett ist durch Ausschütteln mit Äther (wobei Klärung des Harns eintritt), sowie unter dem Mikroskop, namentlich in der beim Stehen sich allmählich bildenden dünnen Rahmschicht nachweisbar[1]).

Ist die Färbung des Harns eine anormale, so hat man auf gewisse Krankheitserscheinungen, bzw. auf die Anwesenheit folgender Substanzen Rücksicht zu nehmen:

Eine sehr blasse Färbung des Harns weist auf eine stark vermehrte, vielleicht durch akute fieberhafte Krankheit bedingte Harnsekretion hin. Auch diabetische Harne zeigen blasse Färbungen. Letztere kennzeichnen sich weiter durch hohes spez. Gew., Rechtsdrehung und starkes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Kupferlösung usw.

Gelbrot oder Burgunderrot: starker Urobilingehalt (z. B. bei Infektionskrankheiten, im Fieberharn). Urobilinreicher Harn zeigt bei spektroskopischer Untersuchung einen Absorptionsstreifen im Blau zwischen *E* und *F*. Auf Zusatz von Ammoniak und wenig Chlorzinklösung nimmt derartiger Harn eine rote Färbung und grüne Fluoreszenz an. Chloroform oder Amylalkohol nehmen aus stark urobilinhaltigem Harn bei vorsichtigem Schütteln (um Emulsionsbildung zu vermeiden) einen Teil des Farbstoffs auf. Fügt man diesen mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennten klaren

[1]) Um das in diesem Fett enthaltene Cholesterin nachzuweisen, ist eine größere Menge des Harns mit Äther auszuschütteln, das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen, die Seife in Wasser zu lösen und die Lösung mit Chloroform auszuschütteln. Der nach dem Verdunsten verbleibende Rückstand ist, wie S. 739 angegeben, auf Cholesterin zu prüfen.

Auszügen einige Tropfen einer Lösung von 1 g Chlorzink in 100 g stark ammoniakalischem Alkohol zu, so tritt eine intensiv grüne Fluoreszenz auf (Nencki). Versetzt man obigen Chloroformauszug mit etwas Jodjodkaliumlösung und schüttelt diese Mischung hierauf mit verdünnter Kalilauge, so färbt sich letztere gelb bis gelbbraun und fluoresziert grün (Gerhardt). Wird derartiger Harn mit Kalilauge alkalisch gemacht und dann mit wenig Calomel geschüttelt, so zeigt derselbe nach dem Filtrieren und Übersättigen mit Salzsäure infolge der Bildung von Urobilinquecksilber Rosafärbung (Garrod, Hopkins).

Rot, im auffallenden Lichte grünlich: Blutfarbstoff (s. dort). Die eigentümlich ziegelrote, auch im normalen Harn vorkommende Färbung, welche sich besonders den Sedimenten (*Sedimentum lateritium*) mitteilt, wird der Gegenwart des Uroerythrins zugeschrieben. Die Farbe des Uroerythrins wird, namentlich in Lösung, durch das Licht leicht gebleicht. Auf Zusatz von Ammoniak und wenig Chlorzinklösung tritt keine Fluoreszenz ein (Unterschied vom Urobilin). Kalilauge färbt derartige Harne bzw. Sedimente vorübergehend rot, blau und dann grün. Mineralsäuren zersetzen das Uroerythrin. Uroerythrinhaltige Sedimente geben nach dem Auswaschen mit Wasser an absoluten Alkohol und Chloroform keinen Farbstoff ab, wohl aber an verdünnten Alkohol, dem eine Spur Säure zugesetzt ist (Riva, Zoja). Diese Lösung zeigt einen doppelten, durch einen Schatten verbundenen Absorptionsstreifen, der zwischen *D* und *E* beginnt und bis *F* reicht.

Das Uroerythrin löst sich in Amylalkohol, so daß es davon beim vorsichtigen Schütteln aus dem Harn aufgenommen wird.

Zur Isolierung des Uroerythrins verwendet man das Sediment, welches sich beim Abkühlen und Stehenlassen des Harns bildet. Dasselbe wird abfiltriert, unter mäßigem Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorammonium gesättigt, der hierdurch erzeugte Niederschlag von neuem abfiltriert und mit gesättigter Chlorammoniumlösung zur Entfernung des Urobilins ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Hierauf digeriert man Filter und Niederschlag einige Stunden lang im Dunkeln mit warmem Alkohol, versetzt das Filtrat mit dem doppelten Volum Wasser und schüttelt zur Entfernung des Hämatoporphyrins mehrmals mit Chloroform aus. Fügt man alsdann einige Tropfen Essigsäure zu und schüttelt von neuem mit Chloroform, so nimmt letzteres das Uroerythrin auf (Garrod).

Eine rote Färbung des Harns kann auch durch Hämatoporphyrin (s. unten) bedingt sein.

Ein Gehalt an Uroroseïn, welches in geringer Menge in jedem Harn, in etwas größerer Menge bei den verschiedensten Krankheiten als Chromogen im Harn auftritt, macht sich durch eine rötliche bis rosenrote Farbe bemerkbar, die beim starken Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser auftritt. Durch Schütteln mit Amylalkohol kann alsdann der Farbstoff dem Harn entzogen werden. Diese Lösung färbt Wolle (Nencki, Rosin).

Dunkelgelb bis Braun mit gefärbtem Schaum: Gallenfarbstoffe (s. dort).

Blau: Indican (s. dort). Eine grünblaue bis blaue Färbung kann auch nach dem Gebrauch von Methylenblau auftreten.

Auffallend Gelb oder Grünlichgelb: Rheum, Senna, Cina, Santonin; auf Zusatz von Natronlauge gelbrot bis purpurrot werdend.

Gelbrot bis Blutrot: Antipyrin; erscheint im auffallenden Lichte grünlich und wird durch Eisenchlorid schön dunkelrot gefärbt. Ein gelbrot bis rotgelb gefärbter Harn kann auch ein Fieberharn sein (s. oben), sowie

durch den Genuß von Antifebrin, Sulfonal oder Purgatin verursacht werden.

Rosarot: nach Genuß von Pyramidon.

Grünlichgelb bis Grünlichschwarz: nach dem Einnehmen von Salol, Pyrogallol, Arbutin, Thallin, Filixextrakt.

Braun, an der Luft nachdunkelnd: Phenole (siehe Verhalten gegen Millons Reagens, S. 881), Melanin. Um Melanin, welches sich beim Stehen des Harns an der Luft oder nach Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Eisenchlorid, allmählich als das Oxydationsprodukt des Melanogens als amorpher, schwarzer Niederschlag abscheidet, nachzuweisen, säuere man den Harn mit verdünnter Schwefelsäure an und füge wenig Eisenchlorid- oder Kaliumdichromatlösung zu: dunklere Färbung, allmählich schwarzer Niederschlag —. Durch Natriumamalgam und andere Reduktionsmittel wird diese dunklere Färbung wieder aufgehoben.

Die braune Färbung des Harns kann auch durch die Gegenwart von Methämoglobin und von Hämatoporphyrin bedingt sein. Methämoglobin ist durch das Verhalten des Harns im Spektroskop zu erkennen (siehe dort). Hämatoporphyrin findet sich in Spuren im normalen Harn; in etwas größerer Menge kommt es im pathologischen Harn, sowie nach längerem Sulfonalgebrauch vor. Dasselbe wird nach dem Ansäuern des Harns langsam von Amylalkohol gelöst und wird durch Bleizuckerlösung, sowie durch ein Gemisch kalt gesättigter Chlorbaryum- und Barythydratlösung ausgefällt. Werden diese Niederschläge abfiltriert, mit Wasser und schließlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen, so kann denselben durch Digestion mit salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol (10 ccm Alkohol, 6 bis 8 Tropfen Salzsäure) das Hämatoporphyrin mit roter Farbe entzogen werden (Salkowski). Über das Spektrum dieser Lösung siehe Hämatoporphyrin selbst.

Auch durch Alaun-, Chlorcalcium- und Natriumphosphatlösung wird das Hämatoporphyrin aus dem ammoniakalisch gemachten Harn als roter Niederschlag abgeschieden. Letzterem kann es ebenfalls durch salzsäurehaltigen Alkohol entzogen werden.

b) Geruch. Der Geruch des Harns ist für die Beurteilung desselben von geringerem Werte, da derselbe durch den Genuß verschiedener Speisen, Getränke und Arzneien auch in verschiedener Weise modifiziert wird. Ein Geruch nach Ammoniak, sowie nach Schwefelwasserstoff kann leicht durch die im I. anorganischen Teil angegebenen Reaktionen gekennzeichnet werden. Bei faulig stinkendem Geruch ist auf Eiter, Epithelien, Eiweiß, bei obstartigem Geruch auf Aceton, Acetessigsäure, β-Oxybuttersäure, Traubenzucker Rücksicht zu nehmen.

c) Klare oder trübe Beschaffenheit. Normaler Harn ist stets klar oder doch nur infolge eines sehr geringen Schleimgehaltes ganz leicht wolkig getrübt. Suspendierte, nach kürzerer oder längerer Zeit sich absetzende Stoffe, sogenannte Harnsedimente, sind abzufiltrieren oder durch Dekantieren zu trennen und mikroskopisch zu prüfen (s. unten).

d) Reaktion. Zur Prüfung der Reaktion des Harns dient empfindliches blaues und rotes Lackmuspapier. Normaler Harn reagiert fast immer schwach sauer (s. oben). Bisweilen ist die Reaktion jedoch eine neutrale, bisweilen eine alkalische, bisweilen auch eine amphotere, d. h. es wird sowohl blaues als auch rotes Lackmuspapier verändert.

e) Spezifisches Gewicht. Zur Ermittelung des spez. Gew. des Harns dienen Pyknometer, Senkspindeln, die Mohrsche Wage oder besondere, mit Thermometer versehene, fein geteilte Aräometer, welche zur Angabe des zwischen 1,0 und 1,06 liegenden spez. Gew. ausreichen — Urometer —.

f) Verhalten gegen Eisenchlorid. Violettfärbung: Salicylsäure; Rotfärbung: Acetessigsäure, Antipyrin; Braunfärbung: Tannin, Melanin, allmählich braunschwarz werdend.

g) Verhalten gegen Natronlauge. Auffällige Farbenänderung tritt bei Gegenwart von mehratomigen Phenolen (z. B. Brenzcatechin), Tannin, Rheum, Santoninzersetzungsprodukten (s. oben) ein.

h) Verhalten gegen Millonsches Reagens. Jeder normale Harn liefert beim Kochen mit Millonschem Reagens eine mehr oder minder stark rötlich gefärbte Flüssigkeit. Kocht man daher 5 ccm des zu prüfenden eiweißfreien Harns mit etwas Millonschem Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 1073) und erhält hierbei nur eine rötliche Färbung, die der entspricht, welche normaler Harn unter gleichen Bedingungen liefert, so ist eine erhebliche Vermehrung der Phenole ausgeschlossen. Eine stärkere Rotfärbung kann außer durch Phenole auch durch die Gegenwart anormal im Harn vorkommender Stoffe, wie Salicylsäure, Tyrosin usw., veranlaßt werden.

i) Polarisation. Normaler Harn zeigt gewöhnlich eine sehr schwache Linksdrehung (s. S. 877). Eine etwas stärkere Linksdrehung weist auf Eiweiß-, eine Rechtsdrehung auf Traubenzuckergehalt hin.

k) Über den Nachweis der Milchsäure s. S. 548 und 557, über den Nachweis von Harnsäure und von Kreatinin S. 864 und 858. Über die Erkennung eines Gehaltes an β-Oxybuttersäure, Aceton, Acetessigsäure, Cystin, Indican, Hippursäure, Blut, Eiweiß, Traubenzucker, Gallensäuren usw. s. dort. Der Nachweis von Jodiden und von Quecksilberverbindungen ist bereits im I. anorg. Tle., S. 282 und 1026 erörtert. Der Nachweis anderer anorganischer in dem Harn enthaltener Bestandteile geschieht nach den Regeln der qualitativen Analyse, und zwar, indem man entweder hierzu den Harn direkt verwendet, oder indem man 100 bis 500 ccm davon eindampft, den Rückstand einäschert und alsdann die Asche analysiert.

Von den unter k) angegebenen Prüfungen pflegt gewöhnlich, wenn nicht eine besondere Veranlassung vorliegt, nur die von Eiweiß und Zucker zur Ausführung zu gelangen.

Haben die vorstehenden Prüfungen a) bis k) keine Abweichung von dem Verhalten normalen Harns ergeben, so kann der untersuchte Harn, unter Angabe der ausgeführten Reaktionen (s. Schema der Harnanalyse), als ein normaler bezeichnet werden.

Quantitative Prüfung des Harns.

Die quantitative Untersuchung eines Harns bezieht sich gewöhnlich auf die Menge desselben, welche innerhalb von 24 Stunden gelassen wird. Man mischt zuvor die verschiedenen Portionen und bestimmt alsdann durch Messen in graduierten Gefäßen die Gesamtmenge.

a) Feste Bestandteile. (Im Mittel 4 Proz.) Zur Bestimmung der Summe der im Harn enthaltenen anorganischen und organischen Bestandteile dampfe man in einem gewogenen Platintiegel 10 ccm davon im Wasserbade zur Trockne ein, trockne den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht, lasse gut bedeckt im Exsikkator erkalten und wäge. Die hierbei erzielten Resultate fallen meist etwas zu niedrig aus, da sich beim Eindampfen etwas Ammoniak verflüchtigt. Dieselben genügen jedoch für klinische Zwecke.

Genauere Resultate werden erzielt, wenn man 5 g Harn in einer Schale auf Sand im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz verdunsten läßt.

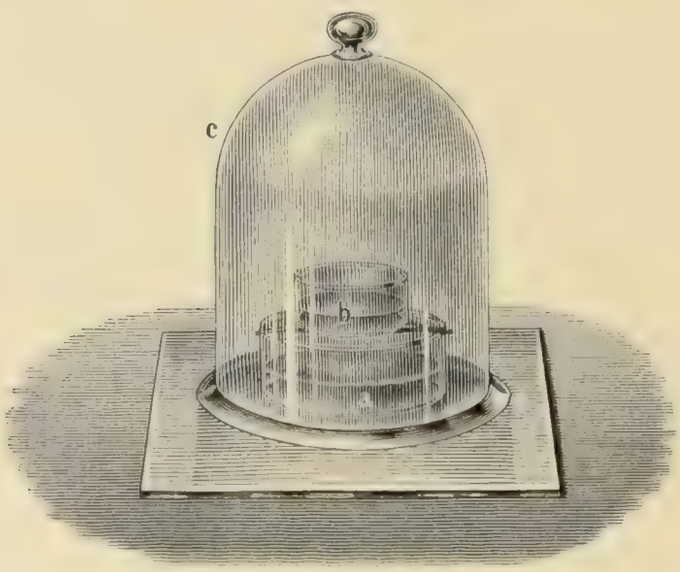
Annähernd läßt sich der Gehalt an festen Stoffen im Harn (in Grammen für 1000 ccm Harn) nach Neubauer auch in der Weise bestimmen, daß man die drei letzten Stellen des auf vier Dezimalen bestimmten spez. Gew. (15^0) mit 0,233 multipliziert. Beträgt z. B. das spez. Gew. eines Harns 1,0201, so enthält derselbe $201 \times 0{,}233 = 46{,}8$ g feste Bestandteile in 1000 ccm.

b) Asche. (Im Mittel 1,5 bis 2 Proz.) Der bei a) erhaltene Rückstand werde vorsichtig so lange erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr daraus entwickeln. Alsdann extrahiere man die erkaltete verkohlte Masse mit heißem Wasser, filtriere die erzielte Lösung durch ein kleines Filter von bekanntem Aschengehalt und befreie den Rückstand durch wiederholtes Auswaschen mit heißem Wasser von löslichen Bestandteilen. Das Filter nebst Kohle bringe man nach dem Trocknen in den Tiegel zurück, glühe bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, bringe alsdann den wässerigen Auszug ebenfalls allmählich in den Tiegel, verdunste und erhitze schließlich den Gesamtrückstand bis zum schwachen Glühen. Die Wägung ergibt hierauf, nach Abzug der Filterasche, die Gesamtmenge der feuerbeständigen Salze, welche in 10 ccm Harn enthalten waren.

Durch direktes Glühen des Verdunstungsrückstandes (a) werden nur ungenaue Resultate erzielt, da sich bei dem anhaltenden starken Glühen etwas Chlornatrium verflüchtigt.

c) Ammoniak. (Im Mittel 0,05 bis 0,075 Proz.) 1. 10 oder 20 ccm frischen Harns werden in einem flachen Gefäß *a* mit etwa 10 ccm Kalkmilch versetzt, darüber ein Schälchen *b* gestellt, welches 10 ccm Normal-Salzsäure enthält, und unmittelbar darauf das Ganze mit einer gut schließenden Glasglocke *c* bedeckt (Fig. 59). Nach Verlauf von drei bis vier Tagen ist alles Ammoniak des Harns ausgetrieben und von der Salzsäure absorbiert. Die Menge desselben ist alsdann maßanalytisch (s. I. anorg. Tl., S. 305) zu ermitteln.

Fig. 59.



2. In einen mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Zylinder von etwa 30 cm Höhe und 5 cm Weite werden 25 ccm Harn, 8 bis 10 g Chlornatrium, 1 g wasserfreies Natriumcarbonat und 5 ccm Petroleum oder flüssiges Paraffin (zur Verhütung des Schäumens) gebracht. In die eine Bohrung des Stopfens ist ein bis nahezu auf den Boden des Zylinders reichendes, in die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes, nur 0,5 cm durch den Stopfen reichendes Glasrohr eingepaßt. Letzteres steht mit einem kleinen U-förmigen, mit Watte gefüllten Rohre und dann mit zwei Vorlagen (s. S. 782) in Verbindung, von denen jede 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure enthält. Hierauf wird mit Hilfe einer Saugpumpe bei 20 bis 25^0 ammoniakfreie Luft durch den Harn gesogen, bis alles Ammoniak in die $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure übergeführt ist. Letzteres nimmt bei Anwendung von 600 bis 700 Liter Luft bzw. Wasser pro Stunde 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Anspruch (Folin).

d) Kalk und Magnesia (ein erwachsener Mensch scheidet bei gemischter Kost pro Tag 0,2 bis 0,4 g CaO und 0,4 bis 0,5 g MgO im Harn

aus) können aus 200 bis 300 ccm des filtrierten Harns direkt quantitativ bestimmt werden, indem man aus essigsaurer Lösung zunächst das Calcium als Oxalat abscheidet (s. I. anorg. Tl., S. 369 und 673) und dann in dem Filtrat die Menge des Magnesiums ermittelt (s. I. anorg. Tl., S. 750). Kali (im wesentlichen als saures Kaliumphosphat: KH^2PO^4, etwa 5 g pro Tag, ausgeschieden) und Natron (als NaCl in einer Menge von 10 bis 15 g pro Tag ausgeschieden) pflegt man dagegen erst nach vorhergegangener Veraschung (s. b) aus 20 bis 30 ccm Harn zu bestimmen. Aus der Lösung der Asche ist die vorhandene Schwefelsäure und Phosphorsäure zuvor durch Barytwasser auszufällen (s. I. anorg. Tl., S. 532).

e) Chlor. (Im Mittel 0,6 bis 0,9 Proz.) Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann im Harn nicht direkt durch Silbernitratlösung ausgeführt werden, da durch letztere auch organische Silberverbindungen gefällt werden. Zur Ermittelung des Chlorgehaltes dampfe man daher 10 ccm des zu prüfenden Harns unter Zusatz von 2 g chlorfreien Salpeters und 1 g chlorfreien entwässerten Natriumcarbonats in einem Platinschälchen zur Trockne und erhitze den Rückstand vorsichtig zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säuere die Lösung mit Salpetersäure an, erwärme gelinde zur Verjagung der salpetrigen Säure und bestimme alsdann das Chlor entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch (s. I. anorg. Tl., S. 159), in letzterem Falle, nachdem die freie Salpetersäure durch Zusatz von etwas reinem Calciumcarbonat abgestumpft ist (ein vorheriges Filtrieren ist dabei unnötig). Über die indirekte Bestimmung des Chlors im Harn siehe I. anorg. Tl., S. 1101.

f) Schwefelsäure. (Im Mittel 0,15 bis 0,20 Proz. SO^3.) *α*) Präformierte oder Sulfatschwefelsäure. 50 bis 100 ccm filtrierten Harns werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert, mit überschüssiger verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Letzterer werde alsdann abfiltriert, zunächst mit heißem Wasser, dann mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser und schließlich wieder mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (s. I. anorg. Tl., S. 161). Die auf diese Weise ermittelte Schwefelsäure entspricht der Menge, welche in Gestalt von schwefelsauren Salzen in dem Harn enthalten ist.

β) Ätherschwefelsäuren. Das Filtrat und das Waschwasser von obigem Baryumsulfat kann alsdann zur Ermittelung derjenigen Schwefelsäuremenge dienen, welche sich in dem Harn in Gestalt von Ätherschwefelsäuren findet. Zu diesem Behufe versetze man dasselbe, nötigenfalls nach vorhergegangenem Eindampfen auf etwa 100 ccm, mit 10 ccm Salzsäure von 25 Proz., erhitze 15 Minuten lang zum Kochen und bestimme den von neuem entstandenen Niederschlag von Baryumsulfat.

γ) Soll auf die Ätherschwefelsäuren keine Rücksicht genommen werden, so verdünne man zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure 50 bis 100 ccm filtrierten Harns mit dem gleichen Volum Wasser, füge 10 ccm Salzsäure von 25 Proz. zu, koche die Mischung 15 Minuten lang und bestimme dann die Schwefelsäure, wie im I. anorg. Tl., S. 161 erörtert ist. Das Verhältnis der präformierten Schwefelsäure zu der in Gestalt von Ätherschwefelsäuren vorhandenen ist im normalen Harn durchschnittlich 10 : 1.

Da das Baryumsulfat bei der Ermittelung der Sulfatschwefelsäure nach *α*) bisweilen schlecht absetzt und schwierig auszuwaschen ist, so ist es zweckmäßiger, dieselbe aus der Differenz von Gesamtschwefelsäure und Ätherschwefelsäure zu bestimmen. Zu diesem Zwecke ermittelt man die Menge der Ätherschwefelsäuren (auf SO^3 berechnet), indem man 125 ccm Harn mit 125 ccm einer Mischung aus 2 Tln. Barytwasser und 1 Tl. ge-

sättigter Chlorbaryumlösung vermischt und nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm des klaren Filtrats (= 100 ccm Harn) werden hierauf mit Salzsäure neutralisiert, dann noch mit 20 ccm Salzsäure von 25 Proz. versetzt und das Gemisch 15 Minuten lang gekocht. Das hierdurch ausgeschiedene Baryumsulfat ist zu sammeln, in der üblichen Weise auszuwaschen, zu wägen und auf SO^3 zu berechnen. Letzteres entspricht dann der Menge der Ätherschwefelsäuren.

δ) Bestimmung des Gesamtschwefels. 1. 50 ccm filtrierten, eiweißfreien (s. S. 885) Harns werden in einem Silbertiegel oder in einer Platinschale mit 10 g einer Mischung aus 4 Tln. Kaliumnitrat und 1 Tl. wasserfreien Natriumcarbonats zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Die vollkommen weiße Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung in eine Porzellanschale übergeführt und wiederholt mit starker Salzsäure eingedampft. In der nötigenfalls filtrierten Lösung ist schließlich die Menge der Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu bestimmen.

2. 10 ccm eiweißfreien, filtrierten Harns werden in einem Kjeldahl-Rundkolben (s. S. 14) mit 0,4 g Kaliumnitrat und 10 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Drahtnetz so weit eingedampft, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird alsdann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung nötigenfalls filtriert und in derselben schließlich die Menge der Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt.

Zieht man von der nach 1. oder 2. bestimmten Schwefelsäure (SO^3) die Menge der Gesamtschwefelsäure (s. oben) ab, so entspricht die Differenz der Menge SO^3, die aus anderen schwefelhaltigen Harnbestandteilen gebildet ist. Hieraus läßt sich dann die Menge des Neutralschwefels berechnen.

g) Phosphorsäure. (Im Mittel 0,15 bis 0,2 Proz. P^2O^5.) Um die Phosphorsäure des Harns auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, bediene man sich einer Lösung von Ammoniummolybdat und verfahre unter Anwendung von 100 ccm filtrierten Harns, wie im I. anorg. Tl., S. 368, erörtert ist. Bequemer noch als die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die maßanalytische mittels Uranlösung, welche gegen eine ihrem Gehalte nach genau bekannte Lösung von Natriumphosphat (etwa 10 g in 1000 ccm) eingestellt ist (s. I. anorg. Tl., S. 369 u. f.). Zur Titration verwende man 50 ccm filtrierten Harns, welcher mit 5 ccm Natriumacetatlösung versetzt ist.

h) Säuregrad, Titrationsacidität. Da die saure Reaktion des Harns, welche im wesentlichen durch die Gegenwart von saurem Alkaliphosphat bedingt wird, nicht auf eine bestimmte Säure bezogen werden kann, so begnügt man sich nach O. Naegeli, dieselbe mit dem Sättigungsvermögen der Salzsäure zu vergleichen und letzteres als Salzsäure auszudrücken. Zu diesem Zwecke lasse man zu einem Gemisch aus 90 ccm Wasser, 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) und 10 ccm des zu prüfenden frischen Harns so viel $^1/_{10}$-Normalkalilauge zufließen, bis eine blasse, aber deutlich erkennbare Rotfärbung während einer halben Minute bestehen bleibt. Zum Vergleich beobachte man die Färbung, welche die gleiche Mischung aus 10 ccm Harn, 1 ccm Phenolphtaleïnlösung und 90 ccm Wasser zeigt. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge berechne man auf Salzsäure (1 ccm = 0,003 65 g HCl) und gebe dann an, wieviel Gramm HCl der Acidität von 100 ccm bzw. der des Tagesquantums des Harns entsprechen. Der menschliche Harn besitzt als Tagesquantum (1500 ccm) eine Acidität, die 1,4 bis 2,3 g HCl entspricht.

Stark gefärbte Harne sind durch Schütteln mit etwas reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle zu entfärben.

Die Aciditätsbestimmung von Freund-Lieblein durch Ermittelung der Menge P^2O^5 des in dem Harn enthaltenen sauren Alkaliphosphats: KH^2PO^4, hat sich praktisch nicht bewährt.

Zu diesem Zwecke bestimmte man zunächst die Gesamtphosphorsäure des Harns durch Titration mit Uranlösung (s. oben), schied dann in einer anderen Probe desselben Harns das Na^2HPO^4 durch Chlorbaryum ab und ermittelte schließlich in einem abgemessenen Teile des Filtrats das in Lösung gebliebene KH^2PO^4 durch erneute Titration mit Uranlösung.

i) Harnsäure. (Im Mittel 0,05 bis 0,06 Proz.) Zur Bestimmung der Harnsäure versetze man 200 ccm eiweißfreien oder durch Aufkochen mit einigen Tropfen Essigsäure von Eiweiß zuvor befreiten Harns mit 10 ccm rauchender Salzsäure, lasse das Gemisch 48 Stunden kalt stehen, sammle die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl., S. 269), wasche sie sorgfältig mit kleinen Mengen kalten Wassers aus und trockne bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Zu der auf diese Weise ermittelten Harnsäuremenge addiere man für je 100 ccm Filtrat + Waschwasser noch 0,0048 g, da stets noch etwas Harnsäure in Lösung bleibt.

Genauere Resultate als die vorstehende Methode liefert die von Folin-Shaffer: 300 ccm filtrierten, eiweißfreien Harns werden mit 75 ccm einer Lösung versetzt, welche im Liter 500 g Ammoniumsulfat, 5 g Uranacetat und 60 ccm Essigsäure von 10 Proz. enthält, und das Gemisch nach fünf Minuten durch ein Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat werden alsdann 125 ccm (= 100 ccm Harn) in ein Becherglas abgemessen, mit 5 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit vermischt und 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die über dem ausgeschiedenen Ammoniumurat stehende Flüssigkeit wird hierauf abfiltriert, die Ausscheidung dann mit Ammoniumsulfatlösung von 10 Proz. auf dasselbe Filter gebracht und auch mit dieser Lösung zur Entfernung der Chloride ausgewaschen. Der Niederschlag wird hierauf mit so viel heißen Wassers in einen Erlenmeyerschen Kolben gespült, daß die Mischung etwa 100 ccm beträgt, nach dem Abkühlen werden 15 ccm reine Schwefelsäure zugesetzt und die 60 bis 63° warme Lösung sofort mit $^1/_{20}$-Normal-$KMnO^4$-Lösung, die gegen $^1/_{20}$-Normal-Oxalsäurelösung eingestellt ist, bis zur bleibenden blaßroten Färbung titriert. Die Temperatur darf während der Titration nicht wesentlich unter 60° sinken. 1 ccm $^1/_{20}$-Normal-$KMnO^4$-Lösung entspricht dann 3,75 mg Harnsäure. Der auf diese Weise in 100 ccm Harn gefundenen Harnsäuremenge sind schließlich noch 3 mg als Korrektur zuzuzählen.

Ebenso genau, aber etwas umständlicher ist die Bestimmung der Harnsäure nach dem von Folin und Shaffer modifizierten Verfahren von Salkowski und Ludwig. Dasselbe besteht darin, daß man die Harnsäure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, bei Gegenwart von Magnesiamixtur, ausfällt, diesen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Harnsäure schließlich aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder abscheidet.

An Lösungen sind hierzu erforderlich: 1. ammoniakalische Silbernitratlösung, bereitet durch Lösen von 26 g $AgNO^3$ in Wasser, Zufügen von Ammoniak bis zur vollständigen Klärung und Verdünnen der Mischung zu 1000 ccm; 2. Magnesiamixtur, bereitet durch Lösen von 100 g kristallisierten Chlormagnesiums in 200 ccm Wasser, Zusetzen von Ammoniak, bis die Mischung stark danach riecht, Zufügen von Chlorammoniumlösung bis zur vollständigen Klärung und Verdünnen zu 1000 ccm.

Zur Ausführung der Bestimmung mischt man 20 ccm obiger Silberlösung mit 20 ccm Magnesiamixtur und löst den entstehenden Niederschlag von Chlorsilber durch Zusatz von Ammoniak, sowie, wenn nötig, das flockig

ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd durch Zusatz von etwas Salmiaklösung. Diese klare Mischung fügt man hierauf zu 200 ccm zucker- und eiweißfreien (s. oben) Harns, dessen spez. Gew. nicht höher als 1,02 sein darf, läßt den entstandenen Niederschlag absetzen, sammelt ihn auf einem Saugfilter und wäscht ihn zwei- bis dreimal mit Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, aus. Alsdann bringt man den Niederschlag mit Hilfe von Glasstab und Spritzflasche in das zur Fällung benutzte Becherglas zurück, ohne dabei das Filter zu verletzen. Hierauf fügt man zu der etwa 250 ccm betragenden Mischung 5 bis 10 ccm Kupfersulfatlösung (1 : 100), sowie einige Tropfen Salzsäure und sättigt die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit unter häufigem Umschwenken mit H^2S. Alsdann erhitzt man noch einige Minuten zum Kochen, filtriert durch das bereits benutzte Filter und wäscht den Niederschlag gut mit heißem Wasser nach. Das klare Filtrat wird hierauf bis auf etwa 10 ccm eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden beiseite gestellt. Die ausgeschiedene Harnsäure ist auf einem kleinen, gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl., S. 269) zu sammeln (wobei man das Filtrat so oft zum Nachspülen verwendet, bis sich die Harnsäure vollständig auf dem Filter befindet) und dann mit möglichst kleinen Mengen Wasser bis zur Entfernung des Chlorwasserstoffs auszuwaschen. Die Harnsäure ist dann zunächst mit Alkohol, dann mit Äther und schließlich mit reinem Schwefelkohlenstoff auszuwaschen. Nach dem Verdrängen des Schwefelkohlenstoffs durch Äther ist endlich die Harnsäure bis zum konstanten Gewicht bei 100^0 zu trocknen. Für je 10 ccm des wässerigen Filtrats + Waschwasser, dessen Menge möglichst 50 bis 60 ccm nicht übersteige, sind der direkt gefundenen Harnsäure noch 0,000 48 g als Korrektur zuzuzählen.

Die Menge der Harnsäure steht zu der des Harnstoffs bei gemischter Kost im Verhältnis von 1 : 45; bei reichlicher Fleischkost vermehrt sich die Harnsäure, so daß das Verhältnis zum Harnstoff bis 1 : 25 beträgt.

k) Harnstoff. (Im Mittel 1,5 bis 2 Proz.) Die Bestimmungsmethoden des Harnstoffs im Harn sind teils direkte, teils indirekte. Bei den direkten Bestimmungsmethoden wird der Harnstoff durch Mercurinitrat oder durch Oxalsäure zur Abscheidung gebracht, während bei den indirekten Bestimmungsmethoden der Harnstoff durch hydrolytische Spaltung in CO^2 und NH^3 übergeführt wird, Verbindungen, die dann als solche zur weiteren Bestimmung gelangen. Beide Methoden entbehren zurzeit noch der Einfachheit und der wissenschaftlichen Genauigkeit.

Die direkte Bestimmung des Harnstoffs im Harn geschah früher meist nach dem von Liebig angegebenen, von Pflüger und von anderen verbesserten Verfahren. Letzteres beruht auf folgendem Verhalten: Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, solange noch ein Niederschlag entsteht, und neutralisiert die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Sodalösung so weit, daß dieselbe nur noch sehr schwach sauer reagiert, so besitzt der gebildete weiße, in Wasser unlösliche Niederschlag die Zusammensetzung: $[2\,CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3\,HgO]$. Nimmt man von Zeit zu Zeit aus dem trüben Gemisch einen Tropfen heraus und vermischt ihn mit etwas Natriumbicarbonat, so wird erst dann eine Gelbfärbung durch gebildetes basisches Quecksilbernitrat eintreten, sobald der vorhandene Harnstoff vollständig in Gestalt obiger Verbindung ausgeschieden und ein kleiner Überschuß von Quecksilbernitratlösung vorhanden ist.

2 Mol. Harnstoff: $CO(NH^2)^2 = 120$ Gewtle., erfordern somit zur Abscheidung die Lösung von 4 Mol. Quecksilberoxyd: $HgO = 864$ Gewtle., oder 0,1 g Harnstoff erfordert zur Fällung 0,720 g Quecksilberoxyd:

$$120 : 864 = 0{,}1 : x; \quad x = 0{,}720.$$

Zur Erzielung der Endreaktion bedarf es jedoch des Zusatzes eines kleinen Überschusses des Fällungsmittels: auf 0,1 g Harnstoff 0,772 g Quecksilberoxyd.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn nach dem Verfahren von Liebig ist es jedoch zuvor nötig, die im Harn enthaltene Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen. Es dient hierzu eine Mischung aus einem Volum einer kalt gesättigten Lösung von Baryumnitrat und zwei Volumen kalt gesättigten Barytwassers.

Weiter ist diese Bestimmungsmethode des Harnstoffs im Harn noch mit einigen Fehlern behaftet, die zum Teil durch empirische Korrekturen, teils durch entsprechende Modifikation des Verfahrens beseitigt werden müssen. Hierdurch gestaltet sich die Liebigsche Harnstoffbestimmungsmethode zu einer ziemlich umständlichen und unter Umständen unsicheren.

Für genauere Bestimmungen versetze man 2 Vol. Harn mit 1 Vol. obiger Barytmischung oder, falls diese Menge zur Abscheidung der Phosphate nicht ausreicht, 1 Vol. Harn mit 1 Vol. derselben, filtriere nach dem Absetzen und verwende von dem Filtrat 150 ccm = 100 ccm Harn bzw. 200 ccm = 100 ccm Harn zur weiteren Bestimmung. Nach genauer Neutralisation mit Salpetersäure fälle man alsdann den Harnstoff zunächst unter Anwendung eines Überschusses von Mercurinitratlösung[1]) und Neutralisation der Mischung mit Natriumcarbonat bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaktion aus obiger Harnbarytmischung aus, sammele den entstandenen Niederschlag, wasche ihn mit wenig kaltem Wasser nach, suspendiere denselben hierauf in Wasser und zerlege ihn mit Schwefelwasserstoff. Der überschüssige Schwefelwasserstoff werde sodann durch Durchblasen von Luft verjagt, der Flüssigkeit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, der Barytüberschuß durch Kohlensäure entfernt und der aus HgS und $BaCO^3$ bestehende Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat (F) ist hierauf bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur einzudampfen, der Rückstand nach dem Trocknen zu wägen bzw. zur Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl zu verwenden (v. Schröder).

Letzteres Verfahren kann auch dazu dienen, den Harnstoff aus anderen tierischen Flüssigkeiten (Blut usw.) zu isolieren und zu bestimmen.

In dem Verdunstungsrückstande des obigen Filtrats (F) soll der Harnstoff nach Gottlieb auch in der Weise bestimmt werden können, daß man denselben in absolutem Alkohol löst, die filtrierte Lösung mit ätherischer Oxalsäurelösung ausfällt, den ausgeschiedenen oxalsauren Harnstoff: $2\,CO(NH^2)^2$, $C^2H^2O^4$, nach vollständigem Absetzen sammelt, mit Äther-Alkohol auswäscht und in der wässerigen Lösung dieses Niederschlages schließlich die Oxalsäure durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bestimmt, oder besser in demselben den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt. Die Resultate dieses Verfahrens sind indessen keine genauen, da sich mit dem oxalsauren Harnstoff auch freie Oxalsäure abscheidet, während ein Teil des oxalsauren Harnstoffs in Lösung bleibt bzw. bei dem Auswaschen in Lösung geht. Mit den gleichen Fehlerquellen ist das für klinische Zwecke empfohlene Harnstoffbestimmungsverfahren von E. Freund und G. Töpfer, welches auf demselben Prinzip beruht, behaftet.

---

[1]) Dieselbe wird erhalten, indem man 77,2 g reinen, getrockneten Quecksilberoxyds in Salpetersäure löst (s. I. anorg. Tl., S. 1076), die Lösung im Wasserbade zur Sirupkonsistenz eindampft und den Rückstand alsdann in so viel Wasser auflöst, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit annähernd ein Liter beträgt. Sollte sich bei der Verdünnung der Quecksilberlösung etwas basisches Salz ausscheiden, so bringe man dasselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder in Lösung.

Von den indirekten Harnstoffbestimmungsmethoden geben vorläufig die beiden folgenden noch die exaktesten Resultate.

I. Verfahren von Mörner-Sjöqvist und Folin. 5 ccm Harn werden mit 1,5 g gepulvertem Barythydrat versetzt, nachdem letzteres durch Umschwenken so weit als möglich gelöst ist, mit 100 ccm Alkohol-Äther (2 Tle. Alkohol von 97 Proz. und 1 Tl. Äther) vermischt und das Ganze 24 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Hierauf filtriert man in einen Rundkolben aus Jenaer Glas von etwa 500 ccm Inhalt, wäscht mit obigem Alkohol-Äthergemisch sorgfältig aus und destilliert bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur bis auf wenige Cubikcentimeter ab. Alsdann fügt man 25 ccm Wasser und etwas gebrannte Magnesia zu und engt von neuem bei der gleichen Temperatur (am besten im Vakuum) bis auf 10 bis 15 ccm ein bzw. bis die Dämpfe keine alkalische Reaktion mehr zeigen. Hierauf fügt man 2 ccm rauchende Salzsäure zu und dampft dann weiter bis auf ein sehr kleines Volum ein. Nach nochmaligem Zusatz von 2 ccm rauchender Salzsäure und 20 g kristallisierten, chemisch reinen Chlormagnesiums kocht man schließlich zur Spaltung des Harnstoffs in CO^2 und NH^3 zwei Stunden lang auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler. Die noch flüssige Masse wird hierauf mit 500 ccm Wasser in einen Destillierkolben übergeführt, mit etwa 8 ccm Natronlauge von 33 Proz. unterschichtet und dann der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aufgefangen. Die Destillation (s. S. 15) dauert eine Stunde und länger. Man destilliere 350 und mehr ccm ab. Vor der Rücktitration ist die Kohlensäure durch Kochen aus dem Destillat zu entfernen. 2 Mol. NH^3 = 1 Mol. $CO(NH^2)^2$.

II. Nach dem von Pflüger und Bleibtreu ausgearbeiteten Harnstoffbestimmungsverfahren versetzt man zur Orientierung zunächst 2 ccm Harn mit 2 ccm salzsäurehaltiger Phosphowolframsäurelösung (1 Vol. Salzsäure von 25 Proz., 9 Vol. Phosphowolframsäurelösung, 1 Tl. käufliches Natriumwolframiat, $^1/_2$ Tl. offizinelle Phosphorsäure, 8,5 Tle. Wasser), läßt absetzen und prüft eine Probe der filtrierten Flüssigkeit, ob dieselbe auf weiteren Zusatz von Phosphowolframsäurelösung (drei Tropfen auf 1 ccm Filtrat) zwei Minuten lang klar bleibt. Ist dies der Fall, so war die Menge der angewendeten Phosphowolframsäure zur Ausfällung der Harnsäure usw. genügend, trübt sich dagegen diese Probe, so vermischt man 2 ccm Harn mit 2,5 bzw. 3 ccm Phosphowolframsäurelösung und prüft wie vorher. Hierauf vermischt man 50 ccm Harn mit dem zuvor ermittelten, zur Ausfällung genügenden Volum Phosphowolframsäurelösung, läßt 24 Stunden stehen, filtriert und verreibt einen abgemessenen Teil des klaren Filtrats in einem Mörser mit so viel Kalkhydratpulver, bis die Mischung deutlich alkalisch reagiert. Alsdann läßt man das Gemisch so lange bedeckt stehen, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Von der abermals filtrierten Flüssigkeit (F) verwendet man 20 ccm oder so viel, als 10 ccm des ursprünglichen Harns entsprechen[1]), nach c) (s. S. 882) zur Bestimmung des präformierten Ammoniaks. Die gleiche Menge Filtrat wird zur Überführung des Harnstoffs in Ammoniak 6 bis 8 Stunden lang mit 300 bis 400 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. gekocht, die entweichenden Dämpfe in vorgelegter, genau abgemessener Normal-Salzsäure (10 ccm) aufgefangen (s. S. 15) und der Überschuß davon schließlich mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurücktitriert. Von der auf diese Weise gefundenen Ammoniakmenge ist die nach c) ermittelte abzuziehen und die Differenz dann auf Harnstoff (entsprechend 10 ccm Harn) zu berechnen.

[1]) Die durch den Zusatz des Kalkhydrats bedingte Volumveränderung kann hierbei vernachlässigt werden.

Besitzt der zu untersuchende Harn ein höheres spez. Gew. als 1,017, so ist derselbe vorher mit einer abgemessenen Menge Wasser, welche bei der schließlichen Berechnung des Harnstoffgehalts zu berücksichtigen ist, zu verdünnen.

Die Überführung des Harnstoffs in CO^2 und NH^3 in der Flüssigkeit (F) kann auch durch Phosphorsäure bewirkt werden. Zu diesem Zwecke bringt man die obige Menge davon mit 10 g kristallisierter Phosphorsäure in einem Erlenmeyerschen Kolben zusammen, verdunstet das Wasser und erhitzt den Rückstand dann in einem Trockenschranke noch fünf Stunden lang auf 150°.

Auch unter Anwendung von Chlormagnesium (s. oben I) läßt sich die Zersetzung des Harnstoffs in CO^2 und NH^3 bewirken.

Die Schätzung des Harnstoffgehaltes eines eiweiß- und zuckerfreien Harns nach dem spez. Gew. ist eine wenig verläßliche. Ein spez. Gew. von 1,010 soll etwa 1 Proz., von 1,015 etwa 1,5 Proz., von 1,020 etwas mehr als 2 Proz. Harnstoff entsprechen. Über 1,020 steigt der Harnstoffgehalt rascher als das spez. Gew., so daß ein Harn von 1,030 spez. Gew. mehr als 4 Proz., Fieberharn von mehr als 1,020 spez. Gew. 3 bis 4 Proz. Harnstoff enthalten kann.

l. Gesamtstickstoff. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn dampfe man 10 ccm davon, nach vorhergegangener starker Ansäuerung mit Schwefelsäure, in einem Rundkölbchen bis auf ein sehr kleines Volum ein und bestimme in dem Verdampfungsrückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 14) unter Anwendung von 20 ccm Schwefelsäure und 15 bis 18 g Kaliumsulfat. Die Menge des organischen Stickstoffs ergibt sich aus der Differenz von dem Gesamtstickstoff und dem nach c) (S. 882) bestimmten Ammoniakstickstoff. Als Gesamtstickstoff werden unter normalen Verhältnissen im Tagesquantum des Harns 10 bis 15 g ausgeschieden. Hiervon entfallen nach Camerer 83 Proz. auf Harnstoff, 5 Proz. auf Ammoniak, 1,6 Proz. auf Harnsäure, 0,2 Proz. auf Xanthinbasen, 2 Proz. auf Kreatinin, 0,5 Proz. auf Hippursäure und der Rest auf andere Verbindungen.

Über die Bestimmung des Kreatinins im Harn s. S. 858; Nachweis der β-Oxybuttersäure s. S. 559, der Acetessigsäure s. S. 662; über den Nachweis und die Bestimmung des Acetons s. S. 373, des Traubenzuckers, des Albumins, des Blutes etc. s. dort; über die Bestimmung von Kaliumchlorat im Harn s. I. anorg. Tl., S. 589.

Schema eines Berichtes über eine ausgeführte Harnanalyse.

Harnmenge [a) von 24 Stunden. b) zur Untersuchung übergeben]:
Farbe:
Durchsichtigkeit:
Reaktion:
Geruch:
Spezifisches Gewicht:
Phenolmenge (Verhalten gegen Millonsches Reagens):
Eiweiß:
Zucker:
Aceton, Acetessigsäure:
Blut, Indican, Gallenfarbstoffe:
Sediment:

In besonderen Fällen ist noch eine Angabe über Prüfung auf Indican, Gallenbestandteile, Blut usw. zu machen. Bei quantitativen Bestimmungen

sind hieran noch die ermittelten Daten in Prozenten anzureihen, z. B. die Menge des Harnstoffs, der Harnsäure, des Ammoniaks, des Chlors, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure usw.

Harnsedimente.

Als Harnsedimente bezeichnet man verschiedene in Wasser schwer oder unlösliche Stoffe, welche zum Teil direkt mit dem Harn entleert, zum Teil beim Erkalten, zum Teil auch erst bei längerem oder kürzerem Stehen gebildet und allmählich aus dem Harn als ein Bodensatz abgeschieden werden. Die aus dem Harn sich absetzenden Niederschläge sind ihrer Natur nach teils organisiert, teils nicht organisiert.

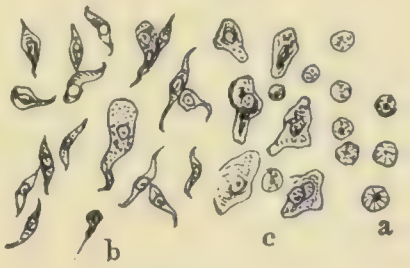
Von organisierten Substanzen finden sich in dem Harn besonders pathologische Gewebebestandteile, wie Schleim, Epithelien, Harnzylinder, Blut, Eiter usw., ferner Bakterien und andere niedere Organismen. Die nicht organisierten Harnsedimente setzen sich zusammen aus Harnsäure, harnsauren Salzen, Calciumphosphat, Calciumoxalat und Ammonium-Magnesiumphosphat; seltener enthalten sie Cystin, Xanthin, Leucin und Tyrosin. Die gelbe, rote (s. S. 878) oder braune Farbe, welche die Harnsedimente häufig haben, rührt von Harnfarbstoffen (Urochrom, Urobilin, Uroerythrin, Hämatoporphyrin, s. S. 880), bisweilen auch von Gallenfarbstoffen her.

Zur Untersuchung eines Harnsedimentes ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob dasselbe in frisch gelassenem Harn entstanden ist, oder ob es sich erst nach längerem Stehen, vielleicht infolge einer Zersetzung des betreffenden Harns, gebildet hat. Auch die Ermittelung der Reaktion des fraglichen Harns ist hierbei von Wichtigkeit, da einige Sedimente sich nur bei saurer, andere dagegen bei alkalischer Reaktion bilden können. Zur weiteren Prüfung lasse man das Sediment in einem wohlverschlossenen Gefäß, (Kelch- oder Champagnerglas) absetzen, oder schleudere es in einem weiten Reagenzzylinder mit einer Zentrifuge (s. Milch) aus, gieße den überstehenden klaren Harn möglichst ab und untersuche dann zunächst einen Tropfen des suspendierten Bodensatzes unter dem Mikroskop, und zwar zunächst bei 100- bis 200facher, dann bei 300- bis 500facher Vergrößerung. Zur Isolierung der Harnsedimente kann häufig auch ein geradwandiger Scheidetrichter Verwendung finden. Dieses Absetzen erfolgt um so schneller, je gröber und spezifisch schwerer jene suspendierten Stoffe sind, und umgekehrt. Die durch schleimartige Stoffe verursachten sogenannten Harntrübungen setzen sich daher nur sehr langsam zu Boden, wogegen der aus feineren oder gröberen, häufig schon für das unbewaffnete Auge sichtbaren Körnchen bestehende sogenannte Harnsand oder Harngries sich sehr schnell abscheidet.

Schleim und Epithelien. Jeder normale Harn enthält kleine Mengen von Schleim, welcher von dem Harnwege und der Blase abgesondert wird und sich in der Ruhe als wolkenartig erscheinende Flocken, „Nubecula“, abscheidet. Die schleimigen Sedimente eines normalen Harns erscheinen unter dem Mikroskop, namentlich nach Zusatz von etwas verdünnter Jodjodkaliumlösung oder von Fuchsinlösung, als runde, granulierte, mehr oder minder zusammenhängende Körperchen (Fig. 61), denen einzelne, verschieden geformte, kernhaltige Epithelialzellen der Harnwege usw. beigemengt sind. Diese Schleimgerinnsel sind bei stärkerer Schleimabsonderung bisweilen bandartig angeordnet, so daß dieselben eine gewisse Ähnlichkeit mit Harnzylindern zeigen. Diese Schleimzylinder: falsche Harnzylinder oder Pseudoharnzylinder, sind jedoch breiter und länger als die echten Harnzylinder, ferner sind dieselben bisweilen verzweigt. Von Essigsäure werden diese Schleimzylinder nicht gelöst, während die echten Harnzylinder durch Aufquellen

undeutlich (unter dem Mikroskop) bzw. ganz gelöst werden. Bei allen katarrhalischen Entzündungen der Harnwege nimmt die Schleimabsonderung stark zu, und es enthält alsdann die aus dem Harn sich absetzende Schleimwolke meist wohlerhaltene Epithelialplatten. Die Epithelien zeigen nach Neubauer drei verschiedene Formen: a) runde, kugelige, mit deutlichem Kern versehene Zellen, die den Harnkanälchen der Niere und den tieferen Lagen der Schleimhaut der Nierenbecken entstammen (Fig. 60 a); b) konische und geschwänzte, dem Nierenbecken entstammende Zellen (Fig. 60 b); c) plattenförmige, unregelmäßig gestaltete, mit fast zentralem Kern versehene Zellen, die aus der Harnblase oder der Vagina herrühren (Fig. 60 c). Vereinzelte plattenförmige Epithelien finden sich in jedem normalen Harn, namentlich in dem der Frauen.

Fig. 60.



Epithelien.

Bestehen die aus dem Harn ausgeschiedenen Flocken nur aus Schleim, so ist das Filtrat frei von Eiweiß, sind den Flocken dagegen Eiter- oder Blutkörperchen beigemengt, so ist der davon abfiltrierte Harn stets eiweißhaltig.

Der in dem Harn gelöste Schleim — das Harnmucin — scheidet sich beim Beginn der sauren Harngärung oder nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure als flockiges Gerinnsel ab. Der in jedem normalen Harn vorkommende, dem echten Mucin und dem Nucleoalbumin (s. dort) ähnliche

Fig. 61.

Schleimgerinnsel. Harnzylinder.

Schleimstoff — das Harnmucin[1]) — unterscheidet sich von dem nur im pathologischen Harn befindlichen Eiweiß durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure und die Löslichkeit der zunächst abgeschiedenen Flocken in Salpetersäure und in anderen, im Überschuß zugesetzten Mineralsäuren. Durch Kochen wird die Lösung des Mucins nicht getrübt oder koaguliert, wohl aber auf Zusatz von Alkohol; in den sauren Mucinlösungen bewirkt Ferrocyankalium weder Trübung noch Fällung (weitere Unterschiede vom Eiweiß).

---

[1]) Das Harnmucin oder die mucinähnliche Substanz des normalen Harns ist nach Mörner ein Albumin, welches in schwach saurer Lösung durch gewisse, im Harn in kleiner Menge vorkommende Säuren ausgeschieden wird. Zu diesen Säuren zählt in erster Linie die Chondroitinschwefelsäure, die stets im normalen Harn vorhanden ist, weiter die Nucleïnsäure und im ikterischen Harn die Taurocholsäure. Das Harnmucin würde hiernach nur eine salzartige Verbindung von Albumin mit diesen Säuren sein.

Die echten Harn- oder Nierenzylinder sind schlauchförmige Abdrücke der Harnkanälchen. Dieselben finden sich in den Harnsedimenten nur bei den Erkrankungen der Niere. Sie werden nach dem Absetzen des betreffenden, möglichst frischen Harns, am besten in Gefäßen, die nach unten spitz zulaufen, mittels des Mikroskopes (300- bis 500fache Vergrößerung) an ihrer eigentümlichen zylinder- oder schlauchförmigen Gestalt erkannt. Die vorstehenden Abbildungen (nach O. Funke) mögen die verschiedenen Formen illustrieren, in denen die Harn- oder Nierenzylinder in den Harnsedimenten auftreten. Man hüte sich, dieselben zu verwechseln mit Schleimgerinnsel (Fig. 61), die sich zuweilen in saurem Harn finden — sogenannten falschen Harnzylindern s. S. 891. In letzteren findet sich meist amorphes harnsaures Natrium, zuweilen auch Harnsäure und Calciumoxalat (s. S. 516) eingelagert.

Man unterscheidet zwischen zelligen Zylindern, aus Nierenepithelien, weißen und roten Blutkörperchen bestehend; granulierten und wachsartigen Zylindern, sowie hyalinen Zylindern und Zylindroiden. Die granulierten Zylinder sind von gelblichweißer Farbe, fein und grobkörnig granuliert, von verschiedener Größe. Dieselben zeigen häufig Auflagerungen von Epithelien, weißen Blutkörperchen, Fetttröpfchen und sogenannten Fettnadeln. Hierzu zählen auch die Blutzylinder, aus braunroten Blutkörperchen und Blutfarbstoff bestehend. Die Wachszylinder besitzen homogene Beschaffenheit, gelbliche Farbe und matten Glanz, sowie starkes Lichtbrechungsvermögen; sie zeigen häufig scharfe Einkerbungen und sind wellenförmig gewunden. Die hyalinen Zylinder sind glashell, außerordentlich zart und wenig lichtbrechend, so daß sie direkt nur schwer auffindbar sind. Jodjodkaliumlösung färbt sie gelb; auch durch Carmin- und Pikrinsäurelösung werden sie gefärbt. Die Zylindroide sind sehr lang und schmal, bandartig gewunden, von blasser Färbung.

In der Regel ist der Harn, in welchem echte Harnzylinder vorkommen, eiweißhaltig, ferner sind diese Sedimente häufig begleitet von Eiter, Blut, Fetttröpfchen usw.

Eiter. Die im sauer reagierenden Harn pathologisch vorkommenden Eiterkörperchen setzen sich in der Ruhe schnell zu Boden und können alsdann, nachdem der darüberstehende Harn möglichst durch Dekantieren davon getrennt ist, leicht der mikroskopischen Prüfung unterworfen werden. Die Eiterkörperchen erscheinen unter dem Mikroskop als blasse, runde, granulierte, meist mit einem deutlich erkennbaren, bald einfachen, bald verschieden gespaltenen und geformten Kern versehene Zellen (Fig. 62a). Die Kerne treten besonders hervor, wenn man unter dem Mikroskop einen Tropfen Essigsäure zufließen läßt (Fig. 62b). Häufig sind die Eiterkörperchen von farbigen Blutkörperchen begleitet. Eiterhaltiger Harn zeigt nach der Filtration stets Eiweißreaktion. Vom Schleim, der in den mikroskopischen Formen bisweilen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Eiter zeigt, unterscheidet sich letzterer durch sein Verhalten gegen Kalihydrat. Übergießt man das fragliche, durch Absetzenlassen erhaltene Sediment mit starker Kalilauge oder fügt ein Stückchen festes Ätzkali zu, so verwandelt sich der Eiter in eine gallertartige, schleimige, fest an den Gefäßwandungen haftende Masse, die unter dem Mikroskop keine Eiterkörperchen mehr erkennen läßt; Schleim löst sich bei der gleichen Behandlung zu einer dünnen, flockigen Flüssigkeit auf (Donnésche Eiterprobe).

Fig. 62.

Eiter.

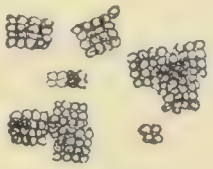
Im alkalischen Harn, z. B. bei Blasenkatarrh usw., wird der Eiter ebenfalls in eine schleimige, gallertartige Masse verwandelt.

Beim Überschichten eines eiterhaltigen, nötigenfalls angesäuerten Harnsedimentes mit frisch bereiteter Guajakharztinktur tritt nach Vitali nach kurzer Zeit Blaufärbung auf.

Eiterhaltiger Harn enthält meist reichliche Mengen von Bakterien: Staphylokokken, Streptokokken, Gonokokken.

Bakterien und andere Mikroorganismen finden sich in jedem Harn, der einige Zeit bei Luftzutritt gestanden hat; die meisten davon sind erst nach der Entleerung in denselben gelangt, andere stammen aus den Harnwegen. Zuweilen (z. B. bei Blasenkatarrh und bei Eiterungen, s. oben), namentlich bei verschiedenen Infektionskrankheiten, kommen auch Spaltpilze (pathogene) im frischen Harn, im letzteren Fall durch Vermittelung der Niere, vor. Diese Organismen sind meist sehr klein und ist daher zu ihrer mikroskopischen Untersuchung starke Vergrößerung und eine gewisse Übung erforderlich. Von den Spaltpilzen ist besonders häufig der *Micrococcus ureae*, welcher früher oder später aus der Luft in jeden Harn gelangt und hier, im Verein mit anderen Bakterien, den Zerfall des Harnstoffs in CO^2 und NH^3, die alkalische Harngärung, einleitet. Derselbe bildet außerordentlich kleine, meist aus zwei Gliedern bestehende kurze Stäbchen, die sich nach einigen Tagen in Häufchen kleiner, glänzender Körperchen verwandeln, welche in eine schleimartige Substanz eingebettet sind (Zoogloeahaufen). Von den Sproßpilzen kommen im sauren Harn zuweilen der Hefe ähnliche Zellen vor. Alter diabetischer Harn enthält bisweilen Hefezellen in Form von ovalen oder rundlichen, bisweilen rosenkranzartigen Gebilden. Seltener finden sich Pilzmycele in Gestalt von einfachen oder verästelten Fäden.

Fig. 63.



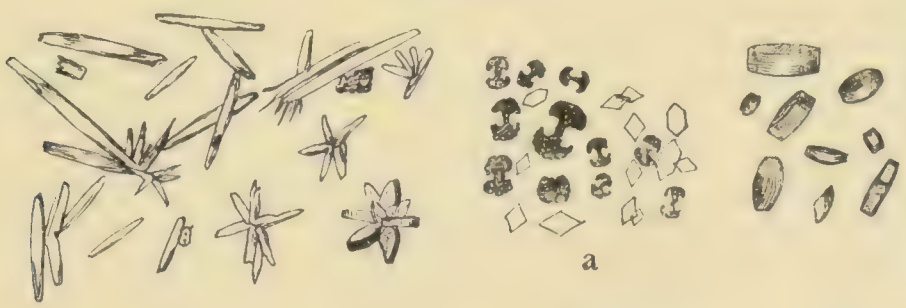
Harnsarcinen.

Die nur in seltenen Fällen im Harn beobachteten Sarcinen bilden würfelförmige, etwas abgerundete Gebilde, die aus 4, 8, 16 und mehr Zellen bestehen (Fig. 63).

Über den Nachweis des Blutes im Harn siehe dort.

Harnsäure. Die Harnsäure findet sich als Sediment nur in stark saurem Harn, meist begleitet von harnsauren Salzen — Uraten —. Ihre

Fig. 64.



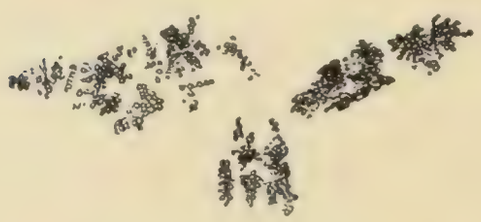
Verschiedene Formen der Harnsäure.

kristallinische Beschaffenheit läßt sich gewöhnlich schon mit bloßem Auge erkennen. Sie erscheint unter dem Mikroskop in gelben, rötlichen oder braunen vierseitigen Tafeln oder sechsseitigen rhombischen Prismen. Infolge Abrundung der stumpfen Winkel erscheinen die Harnsäurekristalle auch häufig in spindel-, wetzstein- und faßförmigen Gebilden. Auch die sogenannten Dumbbell-Formen der Harnsäure (a in Fig. 64) kommen bisweilen in den

Harnsedimenten vor. Zur chemischen Erkennung der Harnsäure dient die Murexidreaktion (s. S. 864).

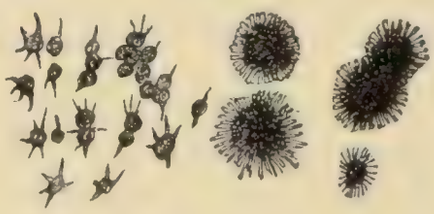
Harnsaure Salze, Urate. Die sauren harnsauren Salze des Natriums (Fig. 65), Kaliums und Ammoniums (Fig. 66), seltener des Calciums und Magnesiums, treten in den Sedimenten in Gestalt von mehr oder minder gefärbten amorphen Massen oder kristallinischen Kugeln oder Knollen auf. Das im alkalischen Harn befindliche Ammoniumurat bildet stechapfelartige Kugeln. Beim Erwärmen lösen sich die Urate zum Unterschiede von der Harnsäure leicht auf. Fügt man zu dem betreffenden, urathaltigen Sedi-

Fig. 65.



Harnsaures Natrium
aus einem Harnsedimente.

Fig. 66.



Harnsaures Ammonium
aus einem Harnsedimente.

ment auf dem Objektglase einen Tropfen Salzsäure und läßt damit 15 bis 30 Minuten stehen, so scheiden sich nach dieser Zeit die charakteristischen Formen der Harnsäure, besonders tafel- und wetzsteinförmige Kristalle (siehe Fig. 64), ab. Chemisch können die Urate leicht durch Murexidreaktion erkannt werden.

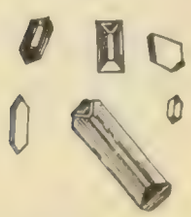
Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$, scheidet sich aus schwach saurem, neutralem und aus alkalischem Harn als amorphe oder undeutlich kristallinische Masse ab. Aus schwach sauer reagierendem Harn scheidet sich das Calciumphosphat besonders beim Erwärmen in Gestalt von weißlichen Flocken ab. Dasselbe löst sich in Essigsäure und liefert mit Ammoniummolybdatlösung die Phosphorsäurereaktion.

Aus stark sauer reagierendem Harn scheiden sich bisweilen nadelförmige Kristalle von Zweibasisch-Calciumphosphat: $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$, ab.

Über das Calciumoxalat s. S. 516, über das Cystin, welches gelöst sich in Spuren in jedem Harn findet, s. S. 454.

Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$ (sogenanntes Tripelphosphat), kommt nur im alkalischen Harn vor, und zwar in Gestalt von farblosen, stark lichtbrechenden, rhombischen Kristallen, die mit der Form der Sargdeckel große Ähnlichkeit haben (Fig. 67). Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2 + xH^2O$, findet sich in rhombischen Tafeln sehr selten nur in alkalischen Harnen, die kein oder doch nur sehr wenig Ammoniak enthalten.

Fig. 67.



Ammonium-Magnesiumphosphat.

Xanthin ist nur außerordentlich selten in Harnsedimenten beobachtet. Es bildet wetzsteinartige, mikroskopische Kristalle.

Leucin: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$, tritt neben Tyrosin im Harn besonders bei akuter Leberatrophie und akuter Phosphorvergiftung auf. Es findet sich nur dann als Sediment, wenn es in größerer Menge vorhanden ist, im anderen Falle bleibt es in Lösung. Das Leucin der Harnsedimente, ebenso das im Harn gelöste Leucin — nach dem Verdunsten auf dem Objektglase — bildet

rundliche, meist gelbliche, konzentrisch gestreifte, hier und da mit feinen Spitzen besetzte, dem harnsauren Ammonium ähnliche Kugeln. Häufig erinnert die Form an kugelige Fetttröpfchen, von denen sich das Leucin jedoch durch die Unlöslichkeit in Äther und die Löslichkeit in Ammoniak und verdünnter Kalilauge unterscheidet. Über das weitere Verhalten s. S. 474.

Tyrosin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich neben Leucin im Harn bei akuter Leberatrophie. In dem grünlichgelb gefärbten Sediment ist es in nadelförmigen Kristallen enthalten, die zu Büscheln, Sternen, Kugeln oder Garben gruppiert sind. In Ammoniak ist dasselbe löslich; seine heiße wässerige Lösung wird durch einige Tropfen einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat und wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter rauchender Salpetersäure) schön rosenrot bis purpurrot gefärbt (Hoffmann); allmählich scheidet sich aus dieser roten Lösung ein roter Niederschlag ab (s. auch Tyrosin selbst).

Da Leucin und Tyrosin gewöhnlich gemeinsam im pathologischen Harn vorkommen, so kann aus der Gegenwart des letzteren meist auch auf die Anwesenheit des ersteren geschlossen werden. Um Tyrosin im Harn nachzuweisen, koche man eine Probe davon einige Minuten lang mit etwas Salzsäure und schüttle das erkaltete Liquidum zur Entfernung der Phenole usw. wiederholt mit Äther aus. Die wässerige, durch Erwärmen von gelöstem Äther befreite Flüssigkeit werde hierauf mit etwas Millonschem Reagens versetzt und gekocht. Bei Gegenwart von Tyrosin tritt eine Rotfärbung der Flüssigkeit ein.

Zur Isolierung des Leucins und Tyrosins aus dem Harn fälle man 250 bis 500 ccm von Eiweiß befreiten Harns mit Bleiessig aus, behandle das Filtrat mit H^2S und verdampfe die bleifreie Flüssigkeit zum Sirup. Letzteren ziehe man zur Entfernung des Harnstoffes usw. wiederholt mit kleinen Mengen absolutem Alkohol aus, löse dann den Rückstand in siedendem verdünnten Alkohol, unter Zusatz von wenig Ammoniak, und lasse hierauf die Lösung langsam verdunsten. Hierbei scheidet sich zunächst das Tyrosin und schließlich das Leucin aus. Zur Trennung des Leucins und Tyrosins kann man nach Habermann und Ehrenfeld auch siedenden Eisessig verwenden, von dem 100 Tle. 29,2 Tle. Leucin und nur 0,18 Tle. Tyrosin lösen.

Die chemische Prüfung der Harnsedimente ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der Harnkonkretionen.

Harnkonkretionen.

Als Harnkonkretionen oder Harnkonkremente bezeichnet man Ablagerungen fester Stoffe aus dem Harn innerhalb der Harnwege, der Harnblase, des Harnleiters, der Harnröhre und der Nieren. Je nach der Größe dieser Ablagerungen unterscheidet man Harnsand oder Harngries (bis etwa zur Stecknadelkopfgröße) und Harnsteine (bis zur Größe einer Walnuß); je nach dem Orte der Bildung Blasensteine und Nierensteine.

Die chemischen Bestandteile der Harnkonkretionen sind im allgemeinen dieselben wie die der Harnsedimente, nämlich Harnsäure und harnsaure Salze, Xanthin, Cystin, Proteïnsubstanzen (Schleim, Faserstoff), Urostealith, oxalsaures, kohlensaures, phosphorsaures Calcium und Ammonium-Magnesiumphosphat. Manche Harnkonkretionen setzen sich nur aus einem der obigen Stoffe zusammen, andere bestehen aus Gemischen von mehreren derselben, und wieder andere enthalten verschiedene Bestandteile schichtenweise übereinander gelagert. Der Kern dieser geschichteten Harnkonkretionen, der häufig über die Entstehung derselben Aufschluß gibt, besteht in den meisten Fällen aus Harnsäure, seltener aus Erdphosphaten und aus Calciumoxalat.

Die aus Harnsäure bestehenden Harnkonkretionen sind die häufigsten; ihre Größe kann eine sehr beträchtliche sein. Sie haben eine ziemliche Härte, meist glatte Oberfläche und sind meist gelb, rötlich oder rotbraun gefärbt. Ihr Bruch ist ein kristallinischer. Sie verbrennen unter Entwickelung von Blausäuregeruch und liefern die Murexidreaktion (s. S. 864). Nach dem Zerreiben, Lösen in erwärmter verdünnter Natronlauge und Übersättigen der filtrierten Lösung mit Salzsäure scheidet sich Harnsäure aus, welche nach einiger Zeit die charakteristischen Formen (s. S. 893) zeigt.

Harnsteine aus reinem harnsauren Ammonium sind sehr selten, meist bestehen sie aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsaurem Ammonium. Sie sind meist nur klein und mehr oder minder von erdiger Beschaffenheit. Über die Kennzeichnung s. S. 894.

Steine aus Xanthin sind sehr selten. Sie haben eine hellbraune Farbe, besitzen ziemliche Härte und erhalten durch Reiben Wachsglanz. Über den Nachweis des Xanthins s. S. 870.

Steine aus Cystin sind ebenfalls sehr selten. Sie haben blaßgelbe Farbe, glatte Oberfläche, kristallinischen, fettglänzenden Bruch und nur eine geringe Härte. Sie verbrennen mit bläulicher Flamme, unter Entwickelung eines Geruches nach SO^2. Über das weitere Verhalten s. S. 454.

Cholesterinsteine, die im Äußeren den Cystinsteinen ähnlich sind, sind in der Harnblase nur sehr selten beobachtet worden. Über deren Kennzeichnung s. Gallensteine.

Steine aus Proteïnsubstanzen (Schleim, Faserstoff, koaguliertem Blut) sind nur selten beobachtet. Sie sind vollständig amorph, löslich in Kalilauge, aus dieser Lösung durch Säuren fällbar und mit leuchtender Flamme unter Entwickelung eines Geruches nach verbrennendem Horn brennbar.

Steine aus Urostealith sind ebenfalls nur selten. Sie bestehen aus einer leichten, fettartigen, in Äther löslichen, mit Ätzalkalien verseifbaren Substanz. Im frischen Zustande sind sie weich und elastisch, getrocknet dagegen hart und spröde. Mit Wasser gekocht werden sie weich, ohne sich jedoch darin zu lösen.

Die aus Calciumoxalat bestehenden Steine sind gewöhnlich rund und von brauner Farbe. Ihre Oberfläche ist meist rauh und warzig — Maulbeersteine —. Zuweilen kommen jedoch auch kleinere, blasser gefärbte Calciumoxalatsteine mit glatter Oberfläche vor — Hanfsamensteine —. Die aus Calciumoxalat bestehenden Steine gehen beim starken Glühen unter geringer Schwärzung in alkalisch reagierendes Calciumoxyd über. Das Calciumoxalat löst sich in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Über die weitere Erkennung der Oxalsäure s. S. 511 u. f.

Die aus den Carbonaten und Phosphaten des Calciums, bezüglich Magnesiums bestehenden Konkremente haben eine weißlichgelbe Farbe und eine mehr oder minder erdige, kreidige und bisweilen auch poröse Beschaffenheit. Sie lösen sich in Salzsäure; Ammoniumcarbonat scheidet hieraus die betreffenden Bestandteile als solche wieder aus. Die weitere Kennzeichnung geschieht durch qualitative Reaktionen.

Zur chemischen Untersuchung werden die größeren Harnkonkretionen mittels einer feinen Säge in zwei Teile geteilt und wird die Schnittfläche der einen Hälfte so weit abgeschliffen, daß die einzelnen Schichten gut sichtbar werden. Von jeder Schicht schabt man alsdann mittels eines Messers eine kleine Menge ab und unterwirft diese hierauf der weiteren Prüfung. Kleinere Konkretionen werden vor der Prüfung äußerlich möglichst gereinigt und dann gepulvert. Zur weiteren Prüfung erhitzt man zunächst eine kleine Probe auf dem Platinblech; zeigt sich keine Schwärzung, so ist

nur auf anorganische Stoffe: Phosphate und Carbonate des Calciums, Ammonium-Magnesiumphosphat (durch Entwickelung von Ammoniak schon kenntlich) und auf Calciumoxalat zu prüfen; verbrennt die Masse vollständig oder bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand, so kann sie aus Harnsäure, harnsauren Salzen, Xanthin, Cystin, Proteïnsubstanzen, Urostealith bestehen. Gemenge aus organischen und anorganischen Bestandteilen verkohlen unter Zurücklassung eines größeren oder geringeren unverbrennlichen Rückstandes.

Die Untersuchung der nur aus anorganischen Stoffen und aus Calciumoxalat bestehenden Konkretionen geschieht in der gewöhnlichen qualitativen Weise. Die Prüfung der aus organischen und aus Gemengen von organischen und anorganischen Substanzen zusammengesetzten Konkretionen geschieht nach Hoppe-Seyler am einfachsten in folgender Weise:

Die fein zerriebene Substanz wird mit heißem Wasser wiederholt extrahiert und die erzielte Lösung (A) von dem Ungelösten (B) abfiltriert. Die Lösung (A) kann enthalten harnsaure Salze, Spuren von Harnsäure, etwas Calciumsulfat und etwas Ammonium-Magnesiumphosphat. Diese von Wasser gelösten Stoffe scheiden sich größtenteils beim Erkalten des etwas eingedampften Auszuges wieder aus. Letzterer werde alsdann, ohne ihn zuvor zu filtrieren, mit Salzsäure stark angesäuert und 12 bis 24 Stunden beiseite gestellt. Das hierdurch Abgeschiedene ist mittels des Mikroskopes und mittels der Murexidprobe auf Harnsäure zu prüfen; das Filtrat davon ist dagegen auf Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure und Schwefelsäure zu untersuchen.

Der in Wasser unlösliche Anteil des zu prüfenden Steines (B) wird mit Salzsäure übergossen; auf etwaige Kohlensäureentwickelung ist hierbei zu achten. Es gehen hierdurch in Lösung und sind in dem Filtrat auf dem gewöhnlichen qualitativen Wege nachzuweisen: Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Cystin (s. S. 454) und Spuren von Eiweißkörpern. Ungelöst bleiben hierbei: Harnsäure, Xanthin (siehe S. 864 u. 870), Schleim, Proteïnsubstanzen, Urostealith (s. oben). Xanthin und Harnsäure sind eventuell durch erwärmte Salzsäure zu trennen und durch die bezüglichen Reaktionen zu kennzeichnen (s. S. 864 u. 870).

t) Kohlehydrate.

(Kohlenhydrate, Kohlenstoffhydrate.)

Als echte oder eigentliche Kohlehydrate oder als Hexakohlehydrate [1]) bezeichnet man eine Gruppe neutral reagierender organischer Verbindungen, welche entweder sechs Atome oder ein ganzzahliges Vielfaches von sechs Atomen Kohlenstoff enthalten, und in denen das Verhältnis der vorhandenen Wasserstoffatome zu den Sauerstoffatomen dasselbe ist wie im Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht daher der allgemeinen Formel $C^xH^{2n}O^n$ oder $C^x(H^2O)^n$, in welcher $x = 6$ oder $n \times 6$ ist, und zwar enthalten die Kohlehydrate auf 6 Atome Kohlenstoff mindestens 5 Atome Sauerstoff.

Die Kohlehydrate kommen hauptsächlich im Pflanzenreich vor, doch finden sich auch einige im Tierkörper. Sie gehören zu den physio-

[1]) In naher Beziehung zu den eigentlichen Kohlehydraten stehen chemisch der Glycerinaldehyd oder die Glycerose: $C^3H^6O^3$ (s. S. 300), die Erythrose oder Tetrose: $C^4H^8O^4$ (s. S. 307), die Pentosen: $C^5H^{10}O^5$ (s. S. 309), die Heptosen: $C^7H^{14}O^7$, die Octosen: $C^8H^{16}O^8$, und die Nonosen: $C^9H^{18}O^9$ (s. dort).

logisch wichtigsten Verbindungen, indem sie einesteils den hauptsächlichsten Bestandteil der organischen Stoffe des Pflanzenorganismus ausmachen, anderenteils sie in der Mehrzahl als Nahrungsmittel für Menschen und Tiere von hohem Werte sind. Ihre Darstellung und weitere Verarbeitung bildet die Aufgabe großartig entwickelter Industriezweige.

Die Kohlehydrate sind feste, teils kristallisierte, teils amorphe, teils histologisch organisierte Stoffe. Die in Wasser löslichen Verbindungen sind größtenteils optisch aktiv; sie lenken den polarisierten Lichtstrahl bald nach rechts, bald nach links ab. Infolge ihrer Nichtflüchtigkeit zerfallen sie bei stärkerem Erhitzen und bei der trockenen Destillation, unter Abscheidung von Kohle, in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie, zum Teil unter Bildung von Sulfosäuren, auf; bei längerer Berührung, besonders in der Wärme findet Verkohlung statt. Verdünnte Schwefelsäure führt bei längerem Kochen die Kohlehydrate in Traubenzucker oder andere dem Traubenzucker nahestehende Zuckerarten über; gleichzeitig werden hierbei Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$, und Furfurol $C^5H^4O^2$, in größerer oder geringerer Menge gebildet. Konzentrierte Salpetersäure bildet mehr oder minder explosive Nitrate, die gewöhnlich, fälschlicherweise, als Nitroverbindungen bezeichnet werden. Verdünnte Salpetersäure wirkt oxydierend auf die Kohlehydrate ein; je nach der Natur derselben entstehen hierbei als Oxydationsprodukte Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Traubensäure und als Endprodukt besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird auch in reichlicher Menge gebildet, wenn man die Kohlehydrate mit Ätzkali erhitzt.

Obschon bisher nur wenige Vertreter der natürlich vorkommenden Kohlehydrate synthetisch dargestellt sind (s. Zuckerarten), so fehlt es doch nicht an Anhaltspunkten, welche die Kohlehydrate als Abkömmlinge der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$ charakterisieren. Einige Kohlehydrate besitzen gleichzeitig den Charakter eines Aldehyds, andere den eines Ketons. Unter sich stehen sie in innigem Zusammenhange, indem sie sämtlich, wie bereits erwähnt, durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker oder dem Traubenzucker verwandte Zuckerarten übergeführt werden. Da andererseits der Traubenzucker durch naszierenden Wasserstoff in Sorbit: $C^6H^8(OH)^6$, der Fruchtzucker in Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, die Lactose unter den gleichen Bedingungen in Dulcit: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt, umgekehrt der Mannit durch vorsichtige Oxydation in Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, und in Mannose: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt wird, so muß wenigstens ein Teil der Kohlehydrate zu diesen sechsatomigen Alkoholen in naher Beziehung stehen.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach zerfallen die Kohlehydrate in vier Gruppen: 1. die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$; 2. die Gruppe des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$; 3. die Gruppe der Melitose: $C^{18}H^{32}O^{16}$, und 4. die Gruppe der Cellulose: $(C^6H^{10}O^5)^n$. Zu diesen Gruppen zählen:

Erste Gruppe: $C^6H^{12}O^6$	Zweite Gruppe: $C^{12}H^{22}O^{11}$	Dritte Gruppe: $C^{18}H^{32}O^{16}$	Vierte Gruppe: $(C^6H^{10}O^5)^n$
+ Traubenzucker*,	+ Rohrzucker,	+ Melitose,	Cellulose,
+ Mannose*,	+ Milchzucker	+ Melizitose,	Tunicin,
— Fruchtzucker*,	+ Maltose,	+ Stachyose,	+ Stärke,
+ Galactose*,	+ Isomaltose,	(nach Tanret	+ Dextrin,
— Sorbin*,	+ Mycose oder	$C^{24}H^{42}O^{21}$)	— Gummi,
+ Talose*,	Trehalose,	+ Gentianose.	— Inulin,
+ Idose*,	O Agavose,		O Lävulin,
+ Gulose*.	— Cyclamose.		— Amylan,
			± Galactan (?),
			— Sinistrin,
			+ Lactosin,
			O Lichenin,
			+ Glycogen,
			Paraamylum
			usw.

Die Vorzeichen + (rechts), — (links), O (inaktiv) drücken das optische Verhalten aus. Die mit * versehenen Kohlehydrate sind auch in einer entgegengesetzt drehenden und in einer inaktiven (+,—) Modifikation bekannt.

Die der Traubenzuckergruppe $C^6H^{12}O^6$ angehörenden Kohlehydrate sind als Aldehyde oder Ketone der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$ anzusprechen, gebildet durch Umwandlung einer Gruppe $CH^2.OH$ in CH:O, oder einer Gruppe CH.OH in CO. Sie enthalten noch fünf Hydroxyle, tragen somit den Charakter fünfatomiger Alkohole. Dieselben werden durch naszierenden Wasserstoff, infolge Überführung der Aldehydgruppe: CH:O, in die primäre Alkoholgruppe: $CH^2.OH$, oder der Carbonylgruppe: CO, in die sekundäre Alkoholgruppe: CH.OH, in sechsatomige Alkohole: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt.

Die der Rohrzuckergruppe $C^{12}H^{22}O^{11}$ angehörenden Kohlehydrate sind als anhydridartige Verbindungen der der Traubenzuckergruppe angehörenden Zuckerarten zu betrachten, entstanden durch Vereinigung zweier Moleküle $C^6H^{12}O^6$ unter Austritt eines Moleküls H^2O. Sie enthalten acht Hydroxylgruppen, tragen somit den Charakter achtatomiger Alkohole.

Die Kohlehydrate der Melitosegruppe: $C^{18}H^{32}O^{16}$, fungieren als elfatomige Alkohole. Sie sind anzusehen als eine Verbindung gleicher Moleküle der Zuckerarten $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{12}O^6$, unter Austritt eines Moleküls Wasser.

Die der Cellulosegruppe angehörenden Verbindungen haben die empirische Formel $C^6H^{10}O^5$ oder richtiger $(C^6H^{10}O^5)^n$. Ihrer Konstitution nach sind dieselben, obschon sie, unter Zugrundelegung der einfachsten Formel $C^6H^{10}O^5$, meist den Charakter dreiatomiger Alkohole tragen, bisher wenig bekannt. Man kann sie entstanden denken durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den Verbindungen der Meli-

tose-, Rohrzucker- oder der Traubenzuckergruppe, jedoch ist ihre Molekulargröße eine viel höhere, als sie durch die Formel $C^6H^{10}O^5$ zum Ausdruck gelangt.

Die den Formeln $C^6H^{10}O^5$, $C^{11}H^{22}O^{11}$ und $C^{18}H^{32}O^{16}$ entsprechenden Kohlehydrate können somit als die Anhydride der nach der Formel $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten Stoffe angesehen werden. Ist es auch bisher nur ganz vereinzelt gelungen, Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ durch Wasserentziehung in jene Anhydride zu verwandeln, so gehen letztere doch umgekehrt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Fermenten, durch Aufnahme von Wasser (hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse), leicht in Kohlehydrate der Formel $C^6H^{12}O^6$ über:

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{12}H^{22}O^{11}$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$
$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Die Kohlehydrate kennzeichnen sich durch die folgenden Reaktionen:

1. Erhitzt man ein Kohlehydrat in einem Reagenzglase bis zur eintretenden Verkohlung, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten Furfurol: $C^5H^4O^2$. Senkt man daher in das Reagenzglas ein Papier, welches mit einer mit etwas Alkohol versetzten Lösung aus Xylidin in Eisessig (1 : 1) imprägniert ist, so färbt sich letzteres intensiv rot — Furfurolreaktion — (H. Schiff).

2. Beim Kochen der Kohlehydrate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure werden zunächst gärungsfähige Zucker gebildet, und bei weiterer Einwirkung entsteht Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$ (s. Rohrzucker); in dem Destillat ist Furfurol: $C^5H^4O^2$, enthalten. Zum Nachweis des letzteren schüttelt man das Destillat wiederholt mit Chloroform aus, läßt dieses freiwillig bis auf ein sehr kleines Volum verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas starkem Alkohol auf, fügt 10 Tropfen farblosen Anilins und endlich 3 Tropfen Salzsäure zu: eintretende Rotfärbung (K. Förster) —. Die Pentosen (s. S. 309) liefern unter den gleichen Bedingungen zwar Furfurol, jedoch keine gärungsfähigen Zucker und keine Lävulinsäure.

3. Übergießt man eine sehr geringe Menge eines Kohlehydrats (z. B. 0,01 g Filtrierpapier) mit 1 ccm Wasser, fügt 2 Tropfen einer alkoholischen α-Naphtollösung von 15 bis 20 Proz. und hierauf ein gleiches Volum konzentrierter Schwefelsäure zu, so tritt eine Violettfärbung ein (Molisch). Die Pentosen (s. S. 309) liefern dieselbe, auf Furfurolbildung zurückzuführende Reaktion.

Nach ihren chemischen Eigenschaften kann man die Kohlehydrate in vorstehende vier Gruppen (s. S. 898), oder in Monosaccharide (Traubenzucker usw.), Disaccharide (Rohrzucker usw.), Trisaccharide (Melitose usw.) und Polysaccharide (Cellulose usw.) einteilen. Nach ihren physikalischen Eigenschaften teilt man dieselben ein in: a) Cellulosearten, b) Stärkearten, c) Gummiarten und d) Zuckerarten. Letztere Einteilungsweise ist den nachstehenden Erörterungen aus praktischen Rücksichten zugrunde gelegt.

a) Cellulosearten: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

I. Echte Cellulose (Glycosecellulose).

Die echte Cellulose findet sich im mehr oder minder reinen Zustande in allen Teilen der höheren Pflanzen [1]), indem sie den wesentlichsten Bestandteil aller Zellwandungen ausmacht. Die die Zellmembran bildende Rohcellulose ist jedoch selten ein einheitlicher Stoff, sondern, abgesehen von den Aschenbestandteilen, meist ein Gemisch aus echter Cellulose, Hemicellulose und anderen Kohlehydraten, bezüglich den Kohlehydraten nahestehenden Verbindungen. Die Reincellulose dagegen ist bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften, wenigstens bei allen höheren Pflanzen derselbe Stoff. Die Abweichungen, welche die Cellulose verschiedener Pflanzen und verschiedener Pflanzenteile in chemischer und physikalischer Beziehung zeigt, ist zurückzuführen einesteils auf ungleiche Aggregationszustände, infolge verschiedener Dichtigkeit, anderenteils auf eingelagerte und übergelagerte, häufig nur sehr schwierig oder gar nicht zu entfernende fremde Stoffe, die sogenannten inkrustierenden Substanzen, das Lignin, Lignon oder Xylon: $C^{24}H^{24}O^{10}(O.CH^3)^2$ (Tollens, Lindsey). In einem solchen, scheinbar veränderten Zustande befindet sich z. B. die Cellulose in der die Hauptmasse des Holzes und der holzigen Pflanzenteile ausmachenden Holzsubstanz. Obschon man letztere früher als einen besonderen, der Cellulose nur verwandten, kohlenstoffreicheren Stoff ansah, so dürfte sie doch nichts anderes sein als Cellulose, die sich in einem dichteren Aggregationszustande befindet und die inkrustiert oder durchsetzt ist von organischen und anorganischen Stoffen, die sich nach und nach aus dem Zellsaft in fester Form ausgeschieden haben. Jedenfalls läßt sich aus jedem Holze durch Behandlung mit geeigneten Agenzien, welche die inkrustierenden Substanzen, das Lignin, auflösen, reine Cellulose darstellen (s. unten). Über die Reaktionen des ligninhaltigen Holzschliffes s. S. 907.

In ziemlich reinem Zustande findet sich die Cellulose in den jüngeren Pflanzenteilen, besonders in der Baumwolle, im Holundermark, in der zubereiteten Flachsfaser, im schwedischen Filtrierpapier usw.

Nach H. T. Brown entsteht Cellulose durch Einwirkung von *Bacterium xylinum* auf Mannit, Rohrzucker und Traubenzucker. Diese Bakterienart soll nach C. A. Browne in Louisiana beträchtliche Mengen von Rohrzucker (aus Zuckerrohr) in Cellulose verwandeln.

Zur Darstellung reiner Cellulose wird am besten Baumwolle oder ungeleimtes Papier einer nacheinander folgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Flußsäure, Chlorwasser, dann mit verdünnten Ätzalkalien und schließlich mit Wasser, Alkohol und Äther unterworfen.

---

[1]) Ob die Pilze und andere niedere Pflanzen wirklich echte Cellulose oder nur Chitin enthalten, ist noch zweifelhaft. Nach Winterstein und nach Gilson ist die Pilzcellulose stickstoffhaltig und liefert ähnliche Spaltungsprodukte wie das auch aus verschiedenen Pilzmembranen isolierte Chitin (s. dort). Aus *Boletus edulis* isolierte E. Scholl reines Chitin, und ist die Pilzcellulose damit identisch.

Die Reinigung der Cellulose für die Papierfabrikation wird nach dem Zerkleinern der Lumpen (Leinen- und Baumwollenabfälle) zunächst durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, dann durch Kochen mit Natronlauge unter Druck bewirkt. Die von neuem, in sogenannten Holländern zerfaserte Masse wird hierauf durch Chlorgas gebleicht und endlich mit Antichlor: ($Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$), behandelt. Das als Surrogat für Lumpen angewendete Holz wird zur Herstellung des ligninhaltigen Holzschliffes, welcher direkt nur zur Fabrikation geringwertiger Papiersorten Verwendung findet, nur mechanisch zerkleinert: geschliffen —. Zur Gewinnung des Holz-Zellstoffs (Cellulose) wird zerkleinertes Holz mit Natronlauge von 1,085 spez. Gew. 2 bis 3 Stunden lang unter einem Drucke von 6 bis 10 Atmosphären in schmiedeeisernen Kesseln erhitzt, die Holzmasse dann ausgewaschen und mit Chlorkalk gebleicht: Natron-Cellulose. Noch einfacher gestaltet sich die Trennung der inkrustierenden Substanzen (des Lignins) von der Cellulose, die Darstellung des Holz-Zellstoffs, unter Anwendung von Calciumbisulfitlösung: Sulfitcellulose —. Zu diesem Zwecke wird in sehr großem Umfange von der Rinde befreites Nadelholz in haselnußgroßen Stücken entweder direkt mit Calciumbisulfitlauge in eisernen, innen verbleiten Zylindern durch Dampf unter einem Drucke von 4 bis 5 Atmosphären erhitzt (Ritter, Kellner), oder zunächst mit heißem Wasser extrahiert und dann zur Auflösung des Lignins mit Calciumbisulfitlauge behandelt (Mitscherlich). Ein besonderes Bleichen der hierbei resultierenden, ligninfreien Cellulose ist gewöhnlich nicht erforderlich [1]).

An Stelle von Holz findet auch Stroh und Espartogras zur Papierfabrikation Verwendung.

Die sorgfältig ausgewaschene, in dem sogenannten Holländer in einen feinen Brei verwandelte Cellulose (Ganzstoff) wird zur Herstellung von Fließpapier (eventuell nach vorheriger Extraktion mit Salzsäure oder Flußsäure) in dünner Schicht gleichmäßig ausgebreitet und der so, nach dem Entwässern, resultierende Cellulosefilz dann getrocknet. Zur Herstellung von Schreibpapier wird die Cellulosemasse vorher noch, meist durch Zusatz von Harzseife und Aluminiumsulfat oder Alaun geleimt. Die Cellulosefaser bekleidet sich hierdurch mit einer Schicht von harzsaurem Aluminium. Schließlich wird das Schreibpapier noch geglättet.

Eigenschaften. Die reine Cellulose ist ein weißer, amorpher, etwas durchscheinender Stoff, der unter dem Mikroskop noch die organisierte Struktur des Pflanzengewebes zeigt, woraus sie dargestellt wurde. Ihr spez. Gew. beträgt 1,4. In Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Ätzalkalien ist sie vollkommen unlöslich. Leicht löst sich die Cellulose in einer wässerigen, konzentrierten Lösung von Kupferoxydammoniak, bereitet durch Lösen von Basisch-Kupfercarbonat oder von Kupferhydroxyd in Ätzammoniak (Schweizers Reagens). Auf Zusatz von viel Wasser, von Salzlösungen oder von Säuren scheidet sie sich aus jener Lösung in Flocken wieder ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Celluloselösung in Kupferoxydammoniak scheidet sich

[1]) Die bei der Darstellung der Sulfitcellulose abfallende, schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit ist für arzneiliche Zwecke unter der Bezeichnung Lignosulfit in den Handel gebracht worden. Dieses braun gefärbte Liquidum enthält die in den Nadelhölzern vorhandenen Harze, ätherischen Öle, Pentosane usw., Spuren von Vanillin, sowie Verbindungen, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure hieraus entstehen, wie Ligninsulfosäuren, Mannose, wenig Galactose, Xylose usw.

die Cellulose als ein stärkeähnliches, aus Sphärokristallen bestehendes Pulver aus (Gilson). Nach Bumcke und Wolffenstein ist jedoch die aus Kupferoxydammoniaklösung abgeschiedene Cellulose keine unveränderte Cellulose, sondern Acidcellulose: $C^{36}H^{62}O^{32}$ (siehe S. 904). Es würde daher bisher kein Lösungsmittel für Cellulose bekannt sein, aus welchem dieselbe unverändert wieder abscheidbar ist. Von Nickeloxydulammoniaklösung wird Cellulose nicht gelöst (Unterschied von der Seide).

Die Cellulose ist nicht flüchtig; bei der trockenen Destillation bilden sich neben Kohle flüchtige Produkte verschiedenartiger Natur (s. S. 205). An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender Flamme. Im trockenen Zustande ist die Cellulose an der Luft unveränderlich, im feuchten, namentlich unreinen Zustande erleidet sie eine langsame Zersetzung. Fermente (Kloakenschlamm, Mageninhalt) zersetzen feuchte Cellulose unter Entwickelung von CH^4, CO^2 und wenig Wasserstoff.

Schwefelsäure wirkt je nach der Konzentration und je nach der Dauer der Berührung verschieden auf Cellulose ein. Wird Cellulose mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, so quillt sie infolge der Bildung eines stärkeartigen Stoffes — Amyloid, Hydrocellulose — zu einer kleisterartigen Masse auf. Gießt man, sobald alles in einen gleichförmigen Kleister verwandelt ist, die Masse in viel Wasser, so scheiden sich farblose Flocken eines nach der Formel $2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ oder $C^{12}H^{22}O^{11}$ zusammengesetzten Stoffes ab, welcher durch Jodlösung blau gefärbt wird. Wegen letzterer, an die Stärke erinnernder Eigenschaft hat man denselben als Amyloid bezeichnet. Auf der oberflächlichen Bildung von Amyloid beruht die Herstellung des Pergamentpapieres.

Zur Darstellung des Pergamentpapieres oder des vegetabilischen Pergaments, Pergamentans oder Papyrins wird ungeleimtes Papier, je nach seiner Dicke, 5 bis 20 Sekunden lang in ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure (1000 g) und $^1/_4$ Vol. Wasser (125 g) eingetaucht, darauf sofort wiederholt mit viel Wasser und schließlich mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen. Bei der technischen Darstellung wird das entsäuerte Pergamentpapier noch über Filzwalzen und schießlich über glatte, erhitzte Trockenzylinder gezogen. Durch die kurze Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure wird das Papier an der Oberfläche in kleisterartiges Amyloid verwandelt, welches die Poren des Papiers verklebt und ihm hierdurch eine größere Festigkeit, Dichtigkeit und Widerstandsfähigkeit, sowie durchscheinende Beschaffenheit verleiht.

Das Pergamentpapier ist somit eine mit Amyloid durchsetzte Cellulose. In Wasser gelegt, wird es weich und durchscheinend, ohne dabei aufzuquellen oder an Festigkeit zu verlieren. Wegen dieser Eigenschaft und wegen seines Diffusionsvermögens findet es an Stelle tierischer Blase vielfach praktische Verwendung. Pergamentersatz-Papier, Cellulith, Vulkanfiber sind dem Pergamentpapier ähnliche Zellstoffe.

Bei längerem Verweilen in konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Cellulose allmählich vollständig auf, unter Bildung von Dextrin bzw. von

Dextrinsulfosäure, welche beim Kochen der zuvor mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit schließlich in Traubenzucker übergeht. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls, wenn Cellulose längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, daher die Bezeichnung Glycosecellulose (s. S. 901). Als Zwischenprodukt scheint hierbei Cellobiose (s. S. 905) gebildet zu werden.

Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 verwandelt Cellulose in eine gelatinöse, durchsichtige Masse, die sich durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol von Säuren befreien läßt: colloidale Cellulose. Letztere löst sich in reinem Wasser zu einer milchähnlichen, filtrierbaren Flüssigkeit, die durch Schwefelsäure, Kochsalz usw. gefällt wird. Durch Jod tritt keine Färbung ein. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung verbleibt die colloidale Cellulose in glänzenden, durchscheinenden Häutchen, die in Wasser aufquellen und sich allmählich wieder lösen. Konzentrierte Schwefelsäure führt sie in unlösliche Cellulose über (Guignet).

Starke Salpetersäure führt bei kurzer Dauer der Einwirkung die Cellulose in Cellulose-Nitrate oder sogenannte Nitrocellulosen über, indem hierbei ein oder mehrere Hydroxylwasserstoffatome durch NO^2 ersetzt werden. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser zur Gruppe der zusammengesetzten Äther gehörenden Verbindungen ist eine verschiedene, je nach der Konzentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwaltet (s. unten). Als Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose resultiert Oxalsäure. Durch eine Lösung von 0,8 Tln. Kaliumchlorat in 12 Tln. Salpetersäure von 1,10 spez. Gew. (Schulzesches Reagens) wird Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, dagegen werden die inkrustierenden Substanzen allmählich gelöst.

In rauchender Salzsäure löst sich die Cellulose allmählich auf. Bleibt Cellulose längere Zeit mit Wasserstoffsuperoxydlösung in Berührung, so geht dieselbe in eine weiße, pulverförmige Masse von Hydratcellulose: $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ [1]), über, welche sowohl auf Fehlingsche Kupferlösung, als auch auf ammoniakalische Silberlösung schwach reduzierend wirkt. Hydratcellulose wird auch erhalten, wenn Cellulose mit Schwefelsäure von 3 Proz. imprägniert, alsdann zwischen Fließpapier scharf abgepreßt, hierauf an der Luft getrocknet und schließlich in geschlossenen Gefäßen 3 Stunden lang auf 70° erhitzt wird (Girard). Wird Hydratcellulose kurze Zeit mit Natronlauge von 10 Proz. gekocht, so bleibt Cellulose: $(C^6H^{10}O^5)^n$, ungelöst, während Acidcellulose: $C^{36}H^{62}O^{32}$, in Lösung geht. Die Acidcellulose scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung als ein weißer, flockiger, nicht reduzierend wirkender Niederschlag aus, der beim Trocknen unter Wasserabgabe in eine hornartige Masse der Formel $C^{36}H^{60}O^{31}$ übergeht. Acidcellulose ist in Natronlauge und in starker Salzsäure löslich, das beim Trocknen derselben gebildete Anhydrid dagegen nicht. Diese Acidcellulose entsteht auch beim Kochen von Cellulose mit Natronlauge von 30 Proz., sowie durch Einwirkung von Kupferoxydammoniak (Bumcke, Wolffenstein).

Chlorzinklösung vom spez. Gew. 1,44, verändert reine Cellulose nicht. Auch Rohfaser, wie z. B. Baumwolle und Flachs, lösen sich darin nicht, sondern schwellen nur auf. Jutefaser und Holzcellulose werden dagegen ge-

[1]) Auch als Hydralcellulose und Hydrocellulose bezeichnet.

löst. Über das Verhalten der Cellulose gegen Chlorzinklösung vom spez. Gew. 1,8 s. S. 906.

Über die Bildung von Oxycellulose s. S. 916.

Wird Cellulose mit wasserfreiem Magnesiumacetat und Acetylchlorid erhitzt, so resultiert die technisch an Stelle der Dinitrocellulose verwendete Triacetylcellulose: $6[C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5] + H^2O$ (Cross und Bevan). Dieselbe Triacetylcellulose entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydratcellulose: $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$ (s. oben), bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure, auf Cellulose bei 30 bis 50°. Bei diesen Acetylcellulosen handelt es sich jedoch nur um Acetylderivate der Hydratcellulose: $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. Diese Acetylcellulosen sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther, löslich dagegen in Chloroform, Benzoësäure-Äthyläther, Epichlorhydrin und Nitrobenzol. Beim Verdunsten einer mit Aceton vermischten Lösung der Triacetylcellulose in Chloroform verbleiben feste, durchsichtige, stark irisierende, elastische Massen, die an elektrischem Isolationsvermögen das des Kautschuks und der Guttapercha übertreffen. Triacetylcellulose dient als „Cellit" besonders zur Herstellung von Films für Kinematographen, sowie zur Fabrikation von Gegenständen, zu denen früher Celluloid (s. S. 915) verwendet wurde. Der Triacetylcellulose entspricht in den Eigenschaften die Tributyrylcellulose: $6[C^6H^7(C^4H^9O)^3O^5] + H^2O$.

Wirkt Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Schwefelsäure, bei 110 bis 120° auf Cellulose ein, so wird Octoacetyl-Cellobiose: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$, gebildet. Dieselbe ist unlöslich in Wasser. Aus siedendem Alkohol oder Essigäther kristallisiert sie in weißen, bei 228° schmelzenden Nadeln. Die daraus durch Verseifung hergestellte Cellobiose: $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Zellose), bildet ein weißes, in Wasser lösliches, kristallinisches, kaum süßlich schmeckendes Pulver. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Traubenzucker. Das Osazon der Cellobiose schmilzt bei 198° (Skraup, Koenig). Wird Cellulose lange Zeit mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink oder Schwefelsäure gekocht, so entsteht Pentaacetylglycose: $C^6H^7(C^2H^3O)^5O^6$.

Bei Berührung mit starker Kali- oder Natronlauge schwillt die Cellulose unter Zusammenschrumpfen der Fasern, infolge Bildung von Alkalicellulose, auf. Wird Baumwolle dagegen zur Vermeidung des Schrumpfens im gespannten Zustande mit starker Natronlauge behandelt und darauf mit Wasser ausgewaschen, so nimmt sie infolge Bildung von Hydrocellulose: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$, einen seidenartigen Glanz an: Mercerisieren —. Wird Cellulose mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 220° erhitzt, so entstehen die Kaliumsalze der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei Anwendung eines Gemisches von Kalihydrat und Natronhydrat wird gleichfalls Oxalsäure in großer Menge gebildet (s. S. 509).

Viscoid. Bringt man Cellulose, die mit Natronlauge von 15 Proz. behandelt und dann abgepreßt ist, mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so verwandelt sie sich in eine blaßgelbe, klebrige, in Wasser lösliche Masse (Cross, Bevan). Beim Verdunsten der wässerigen Lösung dieses Cellulosexanthogenats: $CS\begin{cases}O(C^6H^9O^4)\\SNa\end{cases}$, welches als Viscoid oder Viscose bezeichnet wird, verbleibt Hydrocellulose in durchsichtigen Massen, die einer ähnlichen Verwendung wie das Celluloid (s. dort) fähig sind. Das Viscoid dient ferner zum Leimen von Papier, zur Appretur und zum Bedrucken von Geweben,

zur Herstellung von Viscoid-Seide, entsprechend der Darstellung der künstlichen Seide (s. dort), usw.

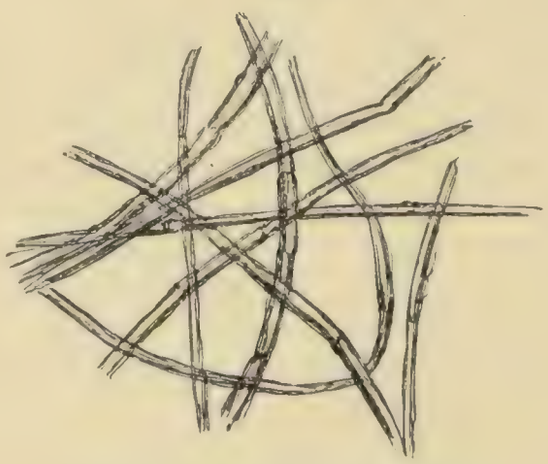
Anwendung. Die Cellulose findet Anwendung teils in unserer Pflanzennahrung, teils in Gestalt von Geweben aus Baumwolle, Leinen, Hanf, sowie als Watte, als Papier und in unreinerem und kompakterem Zustande als Holz. Sie dient ferner zur Herstellung von Verbandwatten, Viscoid, Cellit, Schießbaumwolle, Collodiumwolle, künstlicher Seide usw.

Erkennung. Die Pflanzenfaser unterscheidet sich von der Tierfaser einesteils durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge, anderenteils durch ihr Verhalten gegen Pikrinsäure und gegen Fuchsinlösung. Kocht man ein Gemenge beider Fasern mit 8 proz. Kalilauge, so lösen sich Wolle und Seide leicht auf, während die Pflanzenfaser hierdurch nur wenig angegriffen wird. Durch Digestion mit Pikrinsäurelösung wird nur die tierische Faser (Wolle, Seide) dauernd intensiv gelb gefärbt, wogegen Fasern pflanzlichen Ursprungs hierdurch nicht gefärbt und daher durch Auswaschen mit Wasser von anhaftender Pikrinsäure sofort wieder befreit werden. Alkoholische Fuchsinlösung färbt die tierische Faser intensiv rot, Pflanzenfaser (nach dem Auswaschen mit heißem Wasser) dagegen wenig oder gar nicht. Auch durch die Molisch sche Naphtolreaktion (s. S. 900) lassen sich Pflanzen-

Fig. 68.

Baumwolle, 300fache Vergr.

Fig. 69.



Leinenfaser, 300fache Vergr.

und Tierfasern, nach genügender Reinigung durch Auskochen mit Wasser, unterscheiden. Führt man ferner Cellulose durch Behandlung mit Schwefelsäure oder mit Chlorzink in Amyloid über, so läßt sich letzteres durch Jodlösung: Blaufärbung, erkennen. Zu diesem Zwecke versetzt man 100 Tle. Chlorzinklösung vom spez. Gew. 1,8 mit 6 Tln. Jodkalium und etwas Jod (s. I. anorg. Tl., S. 774). Mit diesem Reagens färben sich Cellulosemembranen sofort blau. Stark verholzte Membranen sind zuvor durch Kochen mit Kalilauge zu reinigen.

Am sichersten und am einfachsten lassen sich Pflanzen- und Tierfaser einesteils und Baumwollen- und Leinenfaser anderenteils durch das Mikroskop voneinander unterscheiden. Die Baumwolle erscheint bei 300facher Vergrößerung als breite, flache, bandförmige, meist schraubenförmig oder korkzieherartig gewundene Zylinder, mit einem weiten, hohlen Kanal (Fig. 68); die Leinenfaser als walzenförmige, niemals platte, nicht gewundene, sondern gerade Röhrchen mit engem, hohlem Kanal und ziemlich dicken Wandungen (Fig. 69). Die Wollfaser des Schafes ist die dickste aller

Fasern; sie erscheint unter dem Mikroskop als runde, mit dachziegelförmig angeordneten Oberhautschuppen versehene Röhrchen (Fig. 70). Der Seidenfaden ist die dünnste aller Fasern; sie erscheinen vollkommen rund und glatt, ohne Innenhöhle (Fig. 71); sie zeichnen sich durch einen starken Glanz aus. Im ungeschälten Zustande hängt der Seidenfaser eine kleine Menge fremdartiger, an beiden Seiten derselben einen schmalen Rand bildender Substanz an.

Um ein Gewebe mikroskopisch zu prüfen, befreie man es zunächst durch Auskochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure von Appretur usw., zer-

Fig. 70.

Wolle, 300fache Vergr.

Fig. 71.

Seide, 300fache Vergr.

zupfe es alsdann und betrachte schließlich die mit Wasser befeuchtete und mit einem Deckgläschen plattgedrückte Faser bei 300facher Vergrößerung unter dem Mikroskop.

Die **Brauchbarkeit der Verbandwatte,** *Gossypium depuratum*, ergibt zunächst das Äußere und die vollständig neutrale Reaktion nach dem Durchfeuchten mit heißem Wasser. Auf Wasser geworfen, werde sie sofort benetzt und sinke unter. Der Aschengehalt übersteige 0,3 Proz., der Fettgehalt (durch Extraktion mit Äther zu ermitteln) 0,1 Proz. nicht.

Bei der **Prüfung des Papieres** pflegen folgende Bestimmungen in Betracht zu kommen: 1. Ermittelung der absoluten Festigkeit, 2. Bestimmung der Dicke (1 und 2 erfordern besondere Apparate), 3. Bestimmung des Aschengehalts (1,5 bis 2 Proz.), 4. Bestimmung des Gewichts pro Quadratmeter (durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht und Wägen von fünf, je verschiedenen Bogen entnommenen Stücken von je 1 qdm Größe zu ermitteln).

5. Mikroskopische Untersuchung der im Papier enthaltenen Faserstoffe. Zu diesem Zwecke kocht man kleine Papierstückchen mit verdünnter Natronlauge bis zum gleichmäßigen Brei, wäscht diesen mit Wasser aus und untersucht einen Teil davon in verdünnter wässeriger Jod-Jodkaliumlösung unter dem Mikroskop. Nach W. Herzberg erscheinen hierbei citronengelb gefärbt: Holzschliff und Jute; farblos: Holz-, Stroh- und Espartocellulose; braun gefärbt: Leinen, Hanf und Baumwolle. Die weitere Charakterisierung der verschiedenen Fasern kann nur durch näheres Studium der denselben eigenartigen mikroskopischen Formen geschehen.

Holzschliff (aus Nadelhölzern hergestellt) kennzeichnet sich unter dem Mikroskop durch die gehöften Tüpfel. Im Sonnenlicht nimmt holzschliffhaltiges Papier eine gelbe Farbe an. Eine mit starker Salzsäure versetzte

Lösung von Phloroglucin (1,5 Proz.) in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier allmählich tiefrot, eine wässerige Anilinlösung (2 Tle. Anilin, 1 Tl. H^2SO^4, zuvor mit 6 Tln. Wasser verdünnt) goldgelb. Alkoholische mit Salzsäure versetzte Resorcinlösung färbt holzschliffhaltiges Papier allmählich violett. Der reine, ligninfreie Holzzellstoff, z. B. die reine Sulfitcellulose, gibt diese Reaktionen nicht. Da der Holzschliff kleine Mengen von Coniferin enthält, so läßt sich auch der Nachweis des letzteren zur Erkennung des Holzschliffs verwerten. Zu diesem Zwecke versetzt man nach Molisch eine Lösung von Thymol in absolutem Alkohol (von 20 Proz.) mit so viel Wasser, daß sich kein Thymol mehr ausscheidet, hierauf fügt man festes Kaliumchlorat im Überschuß zu, läßt die Mischung einige Stunden stehen und filtriert dann dieselbe. Wird mit dieser Lösung Holzschliffpapier befeuchtet und sodann ein Tröpfchen konzentrierter Salzsäure zugesetzt, so färbt sich das Papier schon nach kurzer Zeit schön blau.

Diese Holzschliffreaktionen dürften darauf zurückzuführen sein, daß die Holzsubstanz Coniferin, Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin usw. in ätherartiger Verbindung mit Cellulose enthält.

Zur Prüfung der Leimfestigkeit des Papiers bringt man auf dasselbe einen Tropfen einer Eisenchloridlösung von 1,5 Proz. Fe, läßt denselben so viele Sekunden darauf wirken, als das Papier Gramme pro Quadratmeter wiegt, trocknet dann den nicht eingedrungenen Rest mit Fließpapier rasch ab und bestreicht nach dem Trocknen die Rückseite des Papieres mit wässeriger Tanninlösung. Entsteht sofort eine Schwarzfärbung, so ist das Papier nicht leimfest. Harzleim läßt sich durch Auskochen des Papieres mit absolutem, durch etwas Salzsäure angesäuertem Alkohol demselben entziehen und dann durch die bei der Verdünnung mit Wasser eintretende Trübung erkennen. Beim Darauftropfen von reinem Äther auf das Papier gibt sich Harzleim durch die Bildung eines durchscheinenden Randes zu erkennen. Animalischer Leim kennzeichnet sich in der wässerigen Papierabkochung durch die Fällbarkeit durch Quecksilberchlorid und durch Gerbsäure.

Freie Säure. 10 g fein zerschnittenen Papieres werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 100 g Wasser gekocht, bis die Masse gleichmäßig geworden ist und letztere alsdann nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (s. I. anorg. Tl., S. 258) versetzt. Freie Säure macht sich durch eine eintretende Rotfärbung bemerkbar. Soll die Menge der freien Säure bestimmt werden, so titriere man diese rot gefärbte Mischung oder einen aliquoten Teil des Filtrats mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge bis zum Übergang der Rotfärbung in die ursprüngliche Gelbfärbung und berechne die Menge KOH in Grammen, welche 100 g des Papieres neutralisierte.

Die Titration des Säuregehaltes kann auch unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator geschehen, jedoch wird hierbei auch die Säure von etwa vorhandenem Alaun und Aluminiumsulfat mit ermittelt. Etwa vorhandene freie Säure wird auch durch verdünnte (0,5 Proz.) Lösung von Congorot angezeigt: eintretende Blaufärbung.

Zur **Prüfung der Seide** charakterisiere man deren Reinheit durch das Mikroskop, bestimme den Wasser- und Aschengehalt (etwa 1,5 Proz.) und unterwerfe die Asche einer qualitativen Prüfung auf Beschwerungsmittel (Baryumsulfat, Zinn-, Eisensalze usw.). Gesättigte und dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Chromsäurelösung löst echte Seide (*Bombyx mori*) sofort oder in weniger als einer Minute, wogegen fremde (wilde) Seidenarten selbst nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ungelöst bleiben. Schaf-

wolle verhält sich wie echte Seide, jedoch wird letztere auch von konzentrierter Salzsäure beim Kochen sofort gelöst, wogegen Schafwolle nur etwas aufquillt (v. Höhnel).

Chlorzinklösung (1 : 1) löst bei eine Minute langem Kochen echte Maulbeerbaumseide auf, ohne jedoch wilde oder Tussahseide merklich anzugreifen (Persoz). Die Menge der wasserlöslichen Substanzen der Seide übersteigt 2,5 bis 3 Proz. nicht.

Über die Charakterisierung anderer Gespinstfasern durch das Mikroskop s. H. Focke, Archiv der Pharmacie 1886, S. 609.

Rohfaserbestimmung. Um die Holzfaser[1]) in pflanzlichen Nahrungsmitteln quantitativ zu bestimmen, kocht man a) nach Henneberg und Stohmann eine Durchschnittsprobe von 3 g der gut zerkleinerten, nötigenfalls zuvor durch Extraktion mit Äther von Fett befreiten, lufttrockenen Substanz mit 200 ccm einer 1,25 proz. Schwefelsäure, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, eine halbe Stunde lang, läßt absetzen, dekantiert und kocht den Rückstand in der gleichen Weise noch zweimal mit 200 ccm Wasser aus. Die durch Dekantieren getrennten Flüssigkeiten läßt man in Zylindern, am besten unter Anwendung einer Zentrifuge, sich vollständig absetzen und gibt nach abermaliger, möglichst vollständiger Dekantation die noch abgeschiedenen Celluloseteilchen in das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Die rückständige Masse ist hierauf eine halbe Stunde lang mit 200 ccm 1,25 proz. Kalilauge zu kochen, abermals, wie oben erörtert, zu dekantieren und der Rückstand noch zweimal mit je 200 ccm Wasser auszukochen. Die schließlich verbleibende Masse ist alsdann auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) zu sammeln, mit heißem Wasser, hierauf mit erwärmtem Alkohol und zuletzt mit Äther auszuwaschen, bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und zu wägen. Hierauf bestimme man durch Einäschern den Aschengehalt der auf diese Weise ermittelten Holzfasermenge und bringe ersteren davon in Abzug. Die nach dem vorstehenden „Weender Verfahren“ ermittelte Holzfasermenge ist keine reine Cellulose, sondern eine durch inkrustierende Substanzen verunreinigte Rohfaser oder Holzfaser.

b) Rascher als nach dem „Weender Verfahren“ läßt sich die Rohfaser in Vegetabilien nach Lange quantitativ bestimmen: 2 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe werden mit 7 g *Kali caustic. fus.* und 10 ccm Wasser in einem geräumigen Erlenmeyerschen Kolben im Glycerinbade auf 140° (Thermometer im Glycerinbade, in der Nähe des Kolbenbodens) erhitzt, bis das Schäumen der Masse vorüber ist. Hierauf erhitzt man noch eine Stunde lang auf 180°. Die auf etwa 80° abgekühlte Schmelze wird alsdann in 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit verdünnter Natronlauge wieder schwach alkalisch gemacht. Nach dem Absetzen oder besser nach dem Ausschleudern in der Zentrifuge wird die ausgeschiedene Cellulose auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) gesammelt und wie unter a) angegeben ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Von der auf diese Weise gefundenen Rohfaser ist ebenfalls der Aschengehalt in Abzug zu bringen.

c) An Stelle des „Weender Verfahrens“ wird jetzt vielfach zur Bestimmung der Rohfaser die Methode von J. Koenig zur Anwendung ge-

[1]) Unter Rohfaser versteht man gewöhnlich denjenigen Rest organischer Substanz, welcher übrig bleibt, wenn das entfettete Untersuchungsmaterial nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge gekocht und hierauf sorgfältig ausgewaschen wird: Cellulose, Lignin und Cutin.

bracht: 3 g der gut zerkleinerten, nötigenfalls entfetteten, lufttrockenen Substanz werden in einem Kolben oder in einer Porzellanschale mit 200 ccm Glycerin von 1,23 spez. Gew., welches im Liter 20 g reine Schwefelsäure enthält, versetzt, durch Schütteln bzw. Rühren mit einem Glasstabe gut verteilt und entweder am Rückflußkühler bei 133 bis 135° eine Stunde lang gekocht, oder in einem Autoklaven bei 137,2° (unter drei Atmosphären Druck) eine Stunde lang erhitzt. Hierauf läßt man erkalten, verdünnt die Masse mit 400 bis 500 ccm Wasser, kocht nochmals auf und filtriert heiß durch einen gewogenen Goochschen Tiegel (s. Traubenzuckerbestimmung) oder durch eine Siebplatte bzw. ein gewogenes Saugfilter (s. I. anorg. Tl., S. 36) mit Hilfe der Saugpumpe. Den Rückstand wäscht man alsdann mit etwa 400 ccm siedend heißem Wasser, hierauf mit erwärmtem Alkohol und schließlich mit Alkohol-Äther aus, bis das Filtrat farblos erscheint. Der Rückstand wird endlich bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Goochschen Tiegel bzw. auf dem Saugfilter direkt gewogen. Ist der Rückstand auf einer Siebplatte gesammelt, so bringt man ihn nach dem Trocknen quantitativ in ein gewogenes Platinschälchen, trocknet bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Schließlich wird der getrocknete Rückstand verascht und die ermittelte Asche davon in Abzug gebracht.

Über die Bestimmung der Reincellulose bzw. deren Trennung vom Lignin und Cutin unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd bzw. von Kupferoxydammoniaklösung s. J. Koenig, Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußm. 1906, II, S. 387.

Salpetersäure-Cellulosen.

Wie bereits S. 904 erwähnt, erleidet die Cellulose bei der Einwirkung von starker Salpetersäure eine Veränderung, indem in derselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe NO^2 ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen, welche gewöhnlich als Nitrocellulosen bezeichnet werden, sind ihrer Natur nach als zusammengesetzte Äther der Salpetersäure und nicht als wirkliche Nitroverbindungen zu betrachten; das im nachstehenden erörterte Verhalten dieser Verbindungen gegen Agentien lehrt, daß die Gruppe NO^2 nicht wie in den Nitroverbindungen direkt durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern daß sie nur indirekt durch ein Sauerstoffatom: $-O.NO^2$, an Kohlenstoff gebunden ist (siehe S. 647). Ob sich die Nitrocellulosen jedoch direkt von der eigentlichen Cellulose oder einem durch die Einwirkung der Salpetersäure zunächst erst gebildeten Umwandlungsprodukte (der Hydratcellulose) ableiten, ist zweifelhaft. Durch die zehnfache Menge eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches, welches 32 Proz. H^2SO^4 und 18 bis 20 Proz. HNO^3 enthält, wird Cellulose bei 30stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch 15stündiges Erwärmen auf 40 bis 50° nicht verändert, so daß bei Anwendung von zerkleinertem Kiefernholz reine Cellulose zurückbleibt, dagegen die inkrustierenden Substanzen (Lignin) gelöst werden (Lifschütz).

Von den bis jetzt bekannten Salpetersäure-Cellulosen: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, $C^6H^9(NO^2)O^5$, mögen im nachstehenden die wichtigsten eine Erörterung finden.

Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$.

Syn: Pyroxylinum, Pyroxylin, Colloxylin, Schießbaumwolle.

Geschichtliches. I. J. 1838 zeigte Pelouze, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle, Papier usw. eine explosive Substanz gebildet werde, die er für identisch hielt mit dem Xyloidin, welches unter den gleichen Bedingungen von Braconnot bereits i. J. 1833 aus Stärke gewonnen wurde. Schönbein versuchte (1846) das von ihm aus Baumwolle dargestellte Produkt unter dem Namen „Schießbaumwolle" technisch zu verwerten. Die von ihm geheim gehaltene Bereitungsweise wurde alsbald von Böttger ermittelt, jedoch erst von Otto und von W. Knop veröffentlicht.

Darstellung. Zur Darstellung der Schießbaumwolle ist es erforderlich, daß ein Gemisch von konzentriertester Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose einwirke. Zu diesem Zwecke trägt man in ein auf 10° abgekühltes Gemenge von 3 Vol. konzentrierter reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,840) und 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), welches sich in eisernen oder bleiernen Gefäßen befindet, so viel entfetteter und zuvor bei 100° getrockneter Baumwolle ein, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintragen läßt. Nach 24stündiger Einwirkung der Säure und öfterem Umrühren der sorgfältig abgekühlten Masse wird alsdann die gebildete Schießbaumwolle herausgenommen, in Zentrifugen durch Ausschleudern möglichst von Säure befreit, in viel kaltes Wasser geworfen und rasch ausgewaschen. Um die letzten Mengen von anhaftender Säure zu entfernen, ist das Auswaschen mehrere Tage lang mit häufig gewechseltem Wasser fortzusetzen und schließlich sogar mit heißem Wasser zu bewirken. Die ausgepreßte Schießbaumwolle werde schließlich bei 30 bis 40° getrocknet.

In neuerer Zeit erfolgt die Nitrierung der Baumwolle meist direkt in Zentrifugen, welche in langsame Rotation versetzt sind. Hierdurch wird die Nitrierung bereits innerhalb von 30 Minuten beendet, so daß alsdann die überschüssige Säure abgelassen bzw. durch Ausschleudern bei rascher Rotation entfernt werden kann.

Das im großen Überschuß angewendete Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch wird wiederholt zur Nitrierung benutzt, nachdem es zuvor durch Zusatz von starker Salpetersäure wieder auf die richtige Konzentration gebracht ist.

100 Tle. Baumwolle liefern 175 bis 180 Tle. Schießbaumwolle.

Die nach obigen Angaben bereitete Schießbaumwolle besteht im wesentlichen aus Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, der kleine Mengen von Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, und von Pentanitrodicellulose: $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, beigemengt sind. Letztere beiden Verbindungen, die nach Eder etwa 1,2 bis 5,8 Proz. der Gesamtmenge betragen, lassen sich durch längere Digestion der getrockneten Schießbaumwolle mit einem Gemisch aus 3 Tln. Äther und 1 Tl. Alkohol extrahieren. Nach Vieille und nach Lunge und Weintraub kommt der höchstnitrierten Cellulose, der Schießbaumwolle, die Formel $C^{24}H^{29}(NO^2)^{11}O^{20}$ zu.

Eigenschaften. Die Schießbaumwolle besitzt das Ansehen der Baumwolle, aus der sie bereitet wurde. Meist besitzt sie bezüglich der Farbe einen schwachen Stich ins Gelbliche; ferner fühlt sie sich auch etwas härter an, als gewöhnliche Baumwolle. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Die Schießbaumwolle (Trinitrocellulose) ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Äther-Alkohol, Chloroform, Methylalkohol und Essigsäure, sowie in Kupferoxydammoniak, verdünnten Mineralsäuren und Atzalkalien. In Aceton und

in Essigäther quillt sie stark auf zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei einem großen Überschuß dieser Lösungsmittel allmählich in Lösung geht.

Vor den anderen Nitrocellulosen zeichnet sich die Schießbaumwolle (Trinitrocellulose) durch leichte Entzündlichkeit und starke Explosivität aus. Sie explodiert bereits durch Schlag und Druck. Beim Erhitzen findet bei 160 bis 170° Verpuffung statt. Angezündet, verbrennt sie mit großer Geschwindigkeit ohne Detonation. Mit Alkohol durchfeuchtet, verbrennt die Schießbaumwolle langsam mit gelber Flamme. Die bei der Verpuffung der Schießbaumwolle gebildeten Gase bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff und unter Umständen auch Stickoxyd und Sumpfgas, und zwar liefert 1 g Schießbaumwolle etwa 700 ccm Gas — 1 g gewöhnliches Schießpulver liefert etwa 200 ccm Gas, 1 g Nitroglycerin dagegen etwa 6500 ccm Gas —.

Reine Schießbaumwolle erleidet erst bei tagelangem Erhitzen auf 100° unter Abgabe einer geringen Menge von Salpetersäure und Stickstoffdioxyd eine Gelbfärbung. Schießbaumwolle, die noch eine Spur von freier Säure enthält, erleidet schon bei einstündigem Erhitzen auf 100°, ja sogar häufig schon bei längerer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur, eine Zersetzung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Schießbaumwolle allmählich auf; der Stickstoff der NO^2-Gruppen wird hierbei nahezu vollständig als Salpetersäure abgegeben, während an ihrer Stelle Reste der Schwefelsäure, unter Bildung von Celluloseschwefelsäure, eintreten. Durch Behandeln mit einem erwärmten Gemische von Salpeter-Schwefelsäure geht die Trinitrocellulose in ein stickstoffärmeres, in Äther-Alkohol lösliches Produkt über.

Ätzalkalien entziehen der Schießbaumwolle mit Leichtigkeit wechselnde Mengen von Salpetersäure, welche sich in Gestalt von Nitraten, denen kleine Mengen von Nitriten beigemengt sind, abspaltet. Gegen Eisenvitriol- und gegen Eisenchlorürlösung verhält sich die Schießbaumwolle wie ein salpetersaures Salz, indem unter Bildung von Eisenoxydsalz und Entwickelung von Stickoxyd Cellulose regeneriert wird. Die Rückbildung von Cellulose findet auch statt, wenn die Schießbaumwolle mit Eisen und Essigsäure, mit Schwefelammonium, mit Kaliumsulfhydrat, mit Zinnoxydulnatrium und mit anderen reduzierenden Agentien behandelt wird.

Das Verhalten der Schießbaumwolle gegen konzentrierte Schwefelsäure, gegen Ätzalkalien, gegen Eisenvitriol, sowie gegen reduzierende Agentien beweist, daß dieselbe, ebenso wie die übrigen, das gleiche Verhalten zeigenden sogenannten Nitrocellulosen, als ätherartige Verbindungen der Salpetersäure und nicht als eigentliche Nitrokörper aufzufassen sind.

Die Schießbaumwolle findet, namentlich in stark komprimiertem Zustande, an Stelle von Schießpulver, besonders für artilleristische Zwecke Verwendung, wie z. B. zum Sprengen von Minen, zu submarinen Sprengungen (Torpedos) usw. In der Waffentechnik fand die Schießbaumwolle wegen der bei der Verpuffung sich unter Umständen bildenden sauren, die Geschützwandungen angreifenden Dämpfe, sowie wegen der zu hohen Verbrennungsgeschwindigkeit (Brisanz) früher kaum Verwendung. Diese Übelstände sind jedoch jetzt durch die Herstellung des rauchschwachen Schießpulvers vollständig beseitigt. Die Darstellung dieser, gegenwärtig als Gewehr- und Geschützpulver benutzten, präparierten Schießbaumwolle ist in den Details nicht bekannt. Das Prinzip derselben besteht darin, daß man fein zerteilte Schießbaumwolle mit Aceton, Essigäther oder ähnlichen Flüssigkeiten in eine gleichmäßig gallertartige Masse verwandelt, hieraus das Lösungsmittel durch Verdunstenlassen oder Pressen größtenteils entfernt und die restierende

plastische Masse zu dünnen Blättern auswalzt. Aus letzteren werden schließlich durch Zerschneiden oder Ausstanzen durchscheinende Blättchen oder Würfel hergestellt. Die Mängel, welche die alte Schießbaumwolle besaß, scheinen jetzt durch die Bereitungsweise des Ausgangsmaterials, durch die eigenartige Behandlung desselben mit obigen Lösungsmitteln, sowie durch Zusatz gewisser, die Brisanz regulierender Stoffe beseitigt zu werden.

Die als Indurit, Leonards Pulver, Du Pont Pulver, E. C.-, J. B.-Pulver und Plastomenit bezeichneten rauchschwachen Schießpulver enthalten Trinitrocellulose als wesentlichen Bestandteil.

Als Kinetin bezeichnet man ein vorübergehend benutztes Sprengmittel, welches durch Lösen von 1 Tl. Trinitrocellulose in 20 Tln. Nitrobenzol und Eintragen von 76 Tln. $KClO^3$, KNO^3 oder $NH^4.NO^3$ in die entstandene Gallerte bereitet wird. Dieser Masse werden noch 3 Tle. Sb^2S^5 eingeknetet. Über Sprenggelatinen, zu denen auch der Amberit zählt, und andere Sprengmaterialien s. S. 649.

Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$.

Collodiumwolle, Colloxylin.

Geschichtliches. Die Löslichkeit gewisser Nitrocellulosen in Äther-Alkohol wurde zuerst von Ménard und Floris Domonte in Paris i. J. 1846 beobachtet; Maynard und Bigelow in Boston führten i. J. 1848 die hierdurch erzielte Lösung unter dem Namen „Collodium“ in den Arzneischatz ein.

Ein im wesentlichen aus Dinitrocellulose bestehendes, in Äther-Alkohol lösliches Produkt wird gebildet, wenn auf Cellulose eine etwas erwärmte, nur mäßig konzentrierte Salpetersäure enthaltende Salpeter-Schwefelsäure einwirkt, oder wenn ein 50° warmes Gemisch aus Kalisalpeter und konzentrierter Schwefelsäure mit Cellulose in Reaktion tritt. Von diesen beiden Verfahren ist das erstere das bequemere und sichere.

400 Tle. roher Salpetersäure vom spez. Gew. 1,380 werden vorsichtig mit 1000 Tln. englischer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,830 gemischt und in das auf 20° erkaltete Gemisch 55 Tle. entfetteter Baumwolle eingetragen. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei 15 bis 20° gestanden hat, lasse man dasselbe, nachdem die Hauptmenge des Säuregemisches durch Drücken mit einem Pistill oder Spatel entfernt ist, 24 Stunden lang auf einem bedeckten Trichter abtropfen und schütte es hierauf in viel kaltes Wasser. Alsdann wasche man die Collodiumwolle unter häufiger Erneuerung des Waschwassers, schließlich mit heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Soda (1 Proz.), sorgfältig bis zur vollständig neutralen Reaktion aus. Sollte die Collodiumwolle einen Stich ins Gelbliche zeigen, so digeriere man dieselbe noch im gut ausgepreßten Zustande 12 Stunden lang mit so viel Alkohol, daß sie davon imprägniert ist. Die abermals ausgepreßte Collodiumwolle werde endlich auseinandergezupft und bei 25 bis 30° getrocknet.

100 Tle. Baumwolle liefern nach diesem Verfahren etwa 150 Tle. Collodiumwolle.

Eigenschaften. Die nach obiger Vorschrift bereitete Collodiumwolle besteht im wesentlichen aus Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, der kleine Mengen von Trinitrodicellulose: $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, bei-

gemengt sind. Die Collodiumwolle ist in ihren Eigenschaften der Schießbaumwolle sehr ähnlich, sie ist jedoch weniger explosiv und brennt langsamer ab als jene. In Wasser, reinem Äther und reinem Alkohol ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Äther-Alkohol, Methylalkohol und Essigäther. Bei längerer Aufbewahrung vermindert sich die Löslichkeit der Collodiumwolle. Durch Behandlung mit konzentrierter Salpeter-Schwefelsäure geht die Collodiumwolle in Schießbaumwolle über.

Die Collodiumwolle dient zur Herstellung des in der Chirurgie und in der Photographie angewendeten Collodiums. In noch größerem Umfange findet sie Verwendung zur Herstellung elastischer, hornartiger, als Celluloid bezeichneter Massen, sowie zur Gewinnung „künstlicher Seide".

Collodium. Wie bereits oben erwähnt, bezeichnet man als Collodium eine Lösung von Collodiumwolle in Äther-Alkohol. Das Mengenverhältnis, welches hierbei zur Anwendung gelangt, ist ein sehr verschiedenes. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* wird 1 Tl. trockener Collodiumwolle mit 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. befeuchtet, darauf mit 21 Tln. Äther versetzt, die Mischung wiederholt geschüttelt und die hierbei erzielte Lösung nach dem Absetzen von der geringen Menge des gebildeten Bodensatzes abgegossen. Die hierdurch gewonnene Lösung bildet eine farblose, schwach opalisierende, neutral reagierende, sirupartige Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine zähe, durchsichtige Haut zurückläßt. Die Zähigkeit letzterer Haut ist sehr abhängig von der Natur des Lösungsmittels — eine Lösung der Collodiumwolle in Essigäther liefert z. B. kein für chirurgische Zwecke brauchbares Collodium —. Auch bei Anwendung von Äther-Alkohol ist das Mischungsverhältnis beider Flüssigkeiten und die Konzentration des Alkohols nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit der Collodiumhaut.

Das Collodium mischt sich mit alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, sowie mit Ricinusöl, Canadabalsam usw., so daß man durch gewisse Zusätze seine Eigenschaften modifizieren kann. Solche Präparate sind z. B. das blasenziehende *Collodium cantharidatum*, zu dessen Herstellung ein Äther dient, mit dem zuvor spanische Fliegen extrahiert wurden; ferner das *Collodium elasticum*, welches durch Mischen von 94 Tln. gewöhnlichen Collodiums mit 5 Tln. Terpentin und 1 Tl. Ricinusöl bereitet wird.

Durch Schütteln mit Wasser scheidet sich die Collodiumwolle aus dem Collodium wieder aus. Schüttelt man möglichst konzentriertes Collodium mit Natronlauge von 10 Proz., so verflüssigt sich allmählich die anfangs dickflüssige Masse, indem die Dinitrocellulose schließlich vollständig von der Natronlauge gelöst wird. Läßt man alsdann diese Lösung 24 bis 30 Stunden bei etwa 20° stehen, so enthält dieselbe die Natriumsalze der Salpetersäure, salpetrigen Säure, Kohlensäure und der stark reduzierend wirkenden, sirupartigen Oxybrenztraubensäure: $C^3H^4O^4$.

Prüfung. Das arzneilich verwendete Collodium bilde eine sirupförmige, farblose, nur schwach opalisierende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine

zähe, durchsichtige Haut hinterläßt, und zwar liefern 25 Tle. Collodium nach dem Trocknen etwa 1 Tl. Dinitrocellulose.

Das Collodium werde in sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Anwendung. In der Chirurgie dient das Collodium, um Wundflächen luftdicht durch eine Haut von Nitrocellulose abzuschließen, in der Photographie zur Fixierung der Bilder (s. I. anorg. Tl., S. 1110). Das Collodium wird ferner verwendet, um Holz, Papier, Gewebe usw. annähernd luft- und wasserdicht zu machen, um Pillen mit einem Überzuge zu bekleiden, um dünnwandige Luftballons — Collodiumballons — zu fertigen usw.

Als Photoxylin wird eine 5proz. Lösung einer besonderen Sorte von Collodiumwolle in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther bezeichnet, welche zum Einbetten mikroskopischer Präparate empfohlen wird. Zur Darstellung der hierzu erforderlichen Collodiumwolle trägt man in ein 33° warmes Gemisch aus 42 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,424 und 54 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 8 Tle. gekörnten Kaliumnitrats und dann sofort 4 Tle. gereinigter Holzwolle ein. Nach 12stündigem Stehen wird die gebildete Nitrocellulose, wie oben erörtert ist, ausgewaschen und getrocknet. Durch Zusatz von fünf Tropfen Ricinusöl zu 30 ccm Photoxylin wird letzteres elastisch gemacht.

Zur Darstellung des zu Schmuck- und Ziergegenständen, sowie als Ersatz von Horn, Hartgummi und Elfenbein vielfach benutzten **Celluloids** löst man 50 Tle. Collodiumwolle in einer Auflösung von 25 Tln. Campher in 100 Tln. Äther und behandelt die eventuell mit Farbstoffen versetzte Masse so lange zwischen Walzen, bis sie vollkommen plastisch geworden ist. Die auf diese Weise erhaltenen plattenförmigen Massen läßt man hierauf so lange an der Luft liegen, bis sie hart und polierbar und hierdurch zur weiteren Verarbeitung geeignet werden.

Acetoncollodium (Filmogen) ist eine Auflösung von Collodiumwolle in Aceton und etwas fettem Öl, Camphoid eine Lösung von 1 Tl. Collodiumwolle und 20 Tln. Campher in 20 Tln. absolutem Alkohol.

Pegamoid ist eine aus Baumwollengewebe oder Papier hergestellte Lederimitation, deren Oberfläche durch eine Strichmasse wasserdicht gemacht ist. Als Strichmasse soll ein durch Zusatz eines Erweichungsmittels (Ricinusöl?) teigartig gewordenes Celluloid dienen (Ferenczi).

Künstliche Seide, Glanzstoff, besteht im wesentlichen aus Hydratcellulose, die durch Reduktion von Nitrocellulosefäden (Swan, Chardonnet), sowie durch Zersetzung von Kupferoxydammoniak-Celluloselösung oder von Viscoid (Cross, Bevan) erhalten wird.

Zur Darstellung der Collodiumseide wird dickflüssiges, erwärmtes Collodium aus einem verzinnten Kupfergefäße durch kapillare Glasröhrchen gepreßt. Die austretenden Collodiumfäden gehen alsdann durch Wasser, werden hierdurch fest, so daß sie auf eine Spindel gewickelt werden können. Diese Fäden werden hierauf in lauwarme, Schwefelammonium oder andere Reduktionsmittel enthaltende Bäder gebracht, dann mit Wasser und schließlich mit Ammoniumphosphatlösung behandelt. Diese künstliche Seide entspricht im trockenen Zustande in der Festigkeit, in dem Glanze und dem Griffe annähernd der echten Seide. In nassem Zustande zeigt dieselbe jedoch wenig Festigkeit. Farbstoffe werden leicht davon aufgenommen. Diese künstliche Seide unterscheidet sich von der echten unter dem Mikroskop; sie besitzt kein Lumen und zeigt eine streifige Oberfläche. Kupferoxydammoniak

und Kalilauge schwellen dieselbe auf, ohne sie zu lösen. Meist zeigt sie auch eine schwache Salpetersäurereaktion.

Die Kupferoxydammoniakseide wird in der Weise dargestellt, daß eine sehr konzentrierte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak (siehe S. 902) durch Kapillarröhrchen in verdünnte Schwefelsäure eingepreßt wird. In ähnlicher Art wird aus Viscoid (s. S. 905) die Viscoidseide gewonnen.

Das Endprodukt der verschiedenen Verfahren der Darstellung der künstlichen Seide besteht, wie bereits erwähnt, aus einer Hydratcellulose, welcher der Glanz der echten Seide zukommt, jedoch nicht deren Festigkeit, besonders im feuchten Zustande. Um der Kunstseide eine größere Festigkeit zu erteilen, behandelt man deren Fäden oder Gewebe unter bestimmten, mechanischen Bedingungen mit Formaldehyd, bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel: Sthenoseseide. Der Formaldehyd scheint hierbei mit der Hydratcellulose in Verbindung zu treten: Formaldehydcellulose.

Durch Zusammenlaufenlassen mehrerer dicker Einzelfäden der künstlichen Seide beim Spinnprozeß ist es gelungen, diese zu einem geschlossenen Faden zu verschmelzen, welcher von der Dicke des Pferdehaares dieses an Glanz und Aussehen übertrifft, jedoch nicht dessen Festigkeit besitzt: künstliches Roßhaar, Meteor.

Die Gesamtproduktion an künstlicher Seide betrug 1907 5 Mill. kg.

Mononitrocellulose: $C^6H^9(NO^2)O^5$, entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge oder von Ammoniak auf Schießbaumwolle und Collodiumwolle, sowie bei der Einwirkung von sehr verdünnter, heißer Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose. Die Mononitrocellulose bildet je nach der Bereitung ein gelbliches, in absolutem Alkohol und in Äther-Alkohol lösliches Gummi oder ein flockiges Pulver, welches nur schwer entzündlich ist.

Oxycellulose: $C^{18}H^{26}O^{16}$ (?), entsteht nach Cross und Bevan beim sechsstündigen Erhitzen von Cellulose oder Holz mit Salpetersäure von 60 Proz. im Wasserbade, Lösen der mit Wasser ausgewaschenen Masse in Natronlauge und Fällen dieser Lösung durch eine Säure. Amorphe Masse, die Fehlingsche Kupferlösung beim Kochen reduziert und beim Kochen mit Salzsäure Furfurol liefert. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Schwefelsäure wird Octoacetyl-Cellobiose (s. S. 905) gebildet. Oxycellulosen werden auch gebildet bei der Einwirkung von Chlorkalk, Ozon, Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie von anderen Oxydationsmitteln auf Cellulose. Je nach der Art der Herstellung haben die Oxycellulosen etwas verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung. Nach Tollens sind die Oxycellulosen keine einheitlichen Verbindungen; in denselben sind ein bis vier Cellulosegruppen: $C^6H^{10}O^5$, mit einer Celloxingruppe: $C^6H^8O^6$, vereinigt. Diese Oxycellulosen wirken meist reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung und nehmen basische Farbstoffe auf. Beim Kochen mit Kalkmilch bleibt Cellulose ungelöst, wogegen Celloxin in Isosaccharinsäure (siehe S. 564) und sirupartige Dioxybuttersäure: $C^3H^5(OH)^2—CO.OH$, übergeht. Ob obige oder andere Oxycellulosen in den naturellen Pflanzenfasern (den Gräsern) präexistieren, ist noch zweifelhaft.

II. **Hemicellulose.** Als Hemicellulose (Reservecellulose, Mannosecellulose, Mannan, Paramannan, Seminin) wird ein der Cellulose nahestehendes, in vielen Pflanzensamen (Erbsen, Wicken, Kaffeebohnen, Dattelkernen, Steinnüssen, Sesam- und Kokosnußkuchen usw.), in Sclerotien (Mutterkorn), seltener in Rhizomen vorkommendes Kohlehydrat bezeichnet, welches sehr leicht von verdünnter Schwefelsäure angegriffen und hierdurch in Rechts-Mannose übergeführt wird (Reiss, E. Schulze u. a.). Die Hemi-

cellulose kommt besonders in den Monocotyledonen (Palmen, Liliaceen, Iridaceen) vor. Sie bildet oft dicke, von Poren durchzogene Wandablagerungen auf den Speicherungsgeweben. Die Samen, welche reich an Hemicellulose sind, besitzen ein hartes, hornartiges Endosperm. Bei den Gräsern bildet die Hemicellulose nur dünne, nicht mit Poren versehene Wandbeläge. Bei der Keimung wird die Hemicellulose durch Enzymwirkung hydrolytisch aufgelöst, so daß dieselbe als Reservenahrungsstoff fungiert. Durch die leichte Hydrolysierbarkeit zeigt die Hemicellulose eine gewisse Ähnlichkeit mit der Stärke. Bei 300° wird dieselbe durch Glycerin, zum Unterschiede von der echten Cellulose, gelöst. Die Hemicellulosen sollen zum Teil mit jodhaltiger Chlorzinklösung eine Blaufärbung liefern und auch durch Kupferoxydammoniak gelöst werden. Durch Schulzesches Reagens (s. S. 904) und durch Kalihydrat sollen sie dagegen nicht angegriffen werden.

III. **Galactosecellulose.** In einigen Leguminosensamen, besonders in *Lupinus luteus*, *L. angustifolius* und *L. hirsutus*, ist eine den Galactanen (s. dort) nahestehende Reservecellulose enthalten. Dieselbe bildet eine weiße, leicht zerreibliche, im Aussehen dem Stärkemehl ähnliche Masse, die bei der Hydrolyse Galactose und rechtsdrehende Arabinose liefert. Es ist jedoch noch zweifelhaft, ob es sich hierbei um ein Gemisch eines Galactans mit einem Pentosan, oder um eine zu den Hemicellulosen zu rechnende Substanz: Paragalactoaraban, handelt (E. Schulze, Castaro).

Jute. Die Bastfaser von *Corchoris capsularis* und *C. olitorius*, einer ostindischen Tiliacee, besteht nach Cross und Bevan aus 60 bis 65 Proz. echter Cellulose; 15 bis 20 Proz. β-Cellulose, welche sich von ersterer dadurch unterscheidet, daß sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl liefert, somit also Methoxyl: $O.CH^3$, enthält; 20 bis 25 Proz. Lignon oder Jutelignocellulose: $C^{17}H^{16}O^7(O.CH^3)^2$. Mit Kalilauge gereinigte Jute liefert durch Einwirkung von feuchtem Chlor einen gelben, in Alkohol löslichen, nach Chloranil (s. dort) riechenden Stoff $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst.

Korksubstanz und kutikularisierte Membranen sind als kohlenstoffreichere Umwandlungsprodukte der Cellulose zu betrachten. Sie zeichnen sich durch niedriges spez. Gew. und durch Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agentien aus. Die reine Korksubstanz, das Suberin, kann aus dem zerkleinerten Korke von *Quercus suber* in einer ähnlichen Weise wie die Cellulose (s. S. 901) dargestellt werden. Nach dem Behandeln mit wässeriger Kalilauge nimmt das Suberin beim Befeuchten mit jodhaltiger Chlorzinklösung (s. S. 906) eine rotviolette Farbe an. Nach Gilson und Kügler wird der mit Sodalösung gereinigte Kork von *Quercus suber* bei $^3/_4$ Stunden langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge von 3 Proz. gelöst. In der Lösung befindet sich das wenig bekannte Korkwachs, Glycerin, Stearinsäure, Phellonsäure: $C^{22}H^{42}O^3$, Phloionsäure: $C^{22}H^{42}O^8$ (feine, weiße, bei 120,5° schmelzende Nadeln), zähflüssige Suberinsäure: $C^{17}H^{30}O^3$, und andere Stoffe. Beim Kochen der Korksubstanz mit Salpetersäure entsteht Korksäure und Oxalsäure.

Die Phellonsäure, welche als einbasische und zweiatomige Säure ein in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz liefert, bildet weiße, bei 93° schmelzende Kristalle, die sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen. Durch schmelzendes Kalihydrat wird sie in die zweibasische Phellogensäure: $C^{21}H^{40}O^4$, übergeführt; farblose, bei 121° schmelzende Nadeln (M. v. Schmidt).

Der durch Chloroform extrahierbare Teil der Korksubstanz enthält Cerin oder Phellylalkohol: $C^{30}H^{50}O^2$, eine in farblosen, bei 249° schmel-

zenden Nadeln kristallisierende, phytosterinähnliche Verbindung, sowie Fettsäureglyceride. Die eigentliche Korksubstanz ist frei von Glyceriden (M. v. Schmidt).

Tunicin oder Tiercellulose wird ein der Cellulose sehr ähnlicher, nach Winterstein und Hoppe-Seyler damit identischer Stoff genannt, welcher sich in dem Mantel der Ascidien und Tunicaten befindet. Bei der Hydrolyse liefert Tunicin Traubenzucker. Auch in den chitinhaltigen Hüllen mancher Arthropoden, in den Muscheln, den Schnecken und den tuberkulösen Organen soll diese Tiercellulose vorkommen.

b) Stärke: $(C^6H^{10}O^5)^n + x\,H^2O$.

(Amylum.)

Die Stärke kommt im Pflanzenreiche in sehr großer Verbreitung als Assimilationsprodukt der lebenden Pflanze vor. Sie findet sich in der Pflanze in drei Formen: als Assimilationsstärke, als transitorische Stärke und als Reservestärke. Die Assimilationsstärke findet sich eingelagert in Gestalt mikroskopischer, runder oder spindelförmiger Körnchen in den Zellen chlorophyllhaltiger Pflanzen: in den Chromatophoren. Mit Ausnahme einiger Kryptogamenfamilien findet sich Assimilationsstärke in mehr oder minder reichlicher Menge im gesamten Pflanzenreiche, und zwar als erstes sichtbares, durch das Protoplasma, unter Mitwirkung des Lichtes, gebildetes Assimilationsprodukt[1]) der Kohlensäure der Luft. Die Assimilationsstärke ist die Muttersubstanz sowohl der transitorischen Stärke, als auch der Reservestärke. In den Chlorophyllkörnern wird im Licht fortdauernd Stärke gebildet und durch Enzymwirkung (Amylase) wieder aufgelöst. Die wieder aufgelöste Stärke wandert zunächst nach den Orten des Verbrauchs in der Pflanze, wobei dieselbe zuweilen vorübergehend feinkörnig niedergeschlagen wird: transitorische Stärke. Aus den Vegetationsorganen gelangt dann die Stärke, namentlich im Herbst, in die Reservebehälter, in welchen sie für die neue Generation oder bei perennierenden Pflanzen für das nächste Jahr als Reservenahrung aufgespeichert wird: Reservestärke. Nur letztere kommt für die technische Gewinnung der Stärke in Betracht.

Die Pflanzenorgane, in denen sich die Stärke als Reservestoff in größerer Menge abgelagert findet, sind sehr verschiedener Natur: sie kommt vor in den Rhizomen und Knollen (z. B. in den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea*, in den Knollen von *Jatropha Manihot*, in den Kartoffelknollen usw.), in Samen und Früchten (z. B. der Getreidearten, der Kastanien usw.), sowie auch im Innern des Stammes (z. B. im Marke der Palmen).

Die Gewinnung der Stärke geschieht im allgemeinen in der Weise, daß man die Zellen der betreffenden Pflanzenteile möglichst zerreißt, das darin befindliche Stärkemehl mit Wasser auswäscht, die hierbei

[1]) Ob die Stärke ein direktes (J. Sachs) oder erst ein indirektes (A. Meyer), durch Wasserabspaltung und Polymerisation aus primär gebildetem Zucker entstandenes Assimilationsprodukt der Kohlensäure oder des Formaldehyds ist, ist noch nicht sicher entschieden.

resultierende milchige Flüssigkeit durch ein feines Sieb koliert, und den allmählich sich abscheidenden kompakten Bodensatz durch Schlämmen von den noch anhaftenden Unreinigkeiten befreit. Über die Einzelheiten der Darstellung der verschiedenen Stärkesorten siehe dort.

Die Stärke bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver von etwa 1,5 spez. Gew. Im lufttrockenen Zustande entspricht ihre Zusammensetzung meist der Formel $C^6H^{10}O^5 + 1^1/_2 H^2O$ oder einem Multiplum davon. Über Schwefelsäure verliert die Stärke ihren Wassergehalt nur langsam, rasch und vollständig dagegen bei 100 bis 120°. Beim Liegen an der Luft nimmt die entwässerte Stärke das verlorene Wasser rasch wieder auf. Es reiht sich daher die Stärke in dieser Beziehung, trotz ihrer organisierten Struktur, den Kristallwasser enthaltenden, kristallisierbaren Stoffen an. Durch lange anhaltendes Erhitzen auf 100° geht die Stärke in lösliche Stärke über (s. unten), bei 200° verwandelt sie sich in Dextrin.

Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke in Gestalt von Körnern verschiedener Größe, deren Form annähernd einer Kugel oder einem Ei oder einer Birne entspricht, bisweilen aber auch mehr oder minder polyedrisch ist. Die Form und Größe der einzelnen Stärkekörner ist bei den verschiedenen Stärkesorten eine sehr verschiedene und daher für manche Pflanzen häufig eine sehr charakteristische (s. unten). Die etwas größeren Stärkekörner zeigen unter Wasser betrachtet bei starker Vergrößerung eine deutliche, um einen Punkt — Nabelfleck, Zentralhöhle, Kern — herum gelagerte Schichtung. Dieser Punkt pflegt selbst auch bei kugelförmigen Stärkekörnern nicht vollständig in der Mitte, sondern stets mehr oder minder seitlich zu liegen. Diese eigentümliche, für die Stärkekörner höchst charakteristische Schichtung beruht auf einer verschiedenen Dichtigkeit, sowie einem verschiedenen Wassergehalte der einzelnen Regionen und dem hierdurch bedingten verschiedenen Lichtbrechungsvermögen. Unter Öl, Paraffinöl, Benzol usw. ist diese Schichtung nicht zu beobachten.

Im polarisierten Lichte zeigen die größeren Stärkekörner ein schwarzes Kreuz, dessen Durchschnittspunkt mit dem Nabelflecke zusammenfällt. Dieses Verhalten deutet weiter darauf hin, daß die Stärke kristallinische Struktur besitzt bzw. darauf, daß die Stärkekörner als Sphärokristalle der eigentlichen Stärkesubstanz, der Amylose, anzusprechen sind (A. Meyer).

Nach Nägeli besteht die Stärke aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Stoffe, von der die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose, der andere Teil als Stärkecellulose bezeichnet wird. Nach A. Meyer existiert die Stärkecellulose in der Stärke als solche nicht, sondern es werden die mit diesem Namen bezeichneten, nur aus Amylodextrin bestehenden Massen erst aus Amylum gebildet, wenn hierauf Speichel oder andere Fermente, sowie verdünnte Säuren einwirken. Nach A. Meyer kommt daher in den gewöhnlichen Stärkekörnern außer der eigentlichen Stärkesubstanz, der Amylose, und einer kleinen Menge eines Umwandlungsproduktes derselben, dem Amylodextrin, kein anderer Stoff vor. Die Amylose differenziert

A. Meyer in eine schwer lösliche (α-Amylose) und in eine leicht lösliche (β-Amylose) Modifikation, Formen, die jedoch vielleicht nur als wasserfreie und wasserhaltige Sphärokristalle einer und derselben Substanz, der Amylose, anzusehen sind. Der Zuwachs der Stärkekörner erfolgt, ähnlich wie der der Kristalle, durch Apposition von neuen Partikelchen.

Nach Maquenne besteht die naturelle Stärke aus 80 bis 85 Proz. α-Amylose und 15 bis 20 Proz. β-Amylose (Amylopektin). Die reine α-Amylose liefert keinen Kleister; sie ist in kochendem Wasser nicht löslich. Von Kalilauge und von Wasser von 150^0 wird α-Amylose gelöst. In Lösung wird dieselbe durch Jod blau gefärbt und durch Diastase in Maltose verwandelt. Die β-Amylose ist ein gallertartiger, in Wasser und Kalilauge unlöslicher Stoff, welcher von Jod nicht gefärbt wird. Von Diastase wird sie leicht unter Bildung von Dextrinen gelöst.

Stärkekleister, aus natureller Stärke bereitet, scheidet nach Maquenne unter bestimmten Bedingungen α-Amylose anfangs in lockeren, mit der Zeit fester und undurchsichtiger werdenden Körnern ab: künstliche Stärke. Diese Kornbildung wird durch ein im Grünmalz und in einigen grünen Pflanzen vorkommendes Enzym beschleunigt.

Frischer Malzauszug (Diastaselösung) führt in verkleisterter natureller Stärke nur die α-Amylose, etwa 80 Proz. der Rohstärke, in Maltose über. Wird der Malzauszug dagegen eine Woche lang antiseptisch oder kurze Zeit unter Zusatz einer Mineralsäure aufbewahrt, so werden in demselben neue Enzyme gebildet, die auch die β-Amylose in Maltose verwandeln. Da natürliche Stärke sich auf diese Weise vollständig in Maltose überführen läßt, so geht hieraus hervor, daß dieselbe ausschließlich aus Maltosanen besteht (Maquenne).

In kaltem Wasser, in Alkohol und in Äther ist die Stärke unlöslich. Letztere Lösungsmittel entziehen ihr nur Spuren einer fett- oder wachsartigen Substanz. Wird die Stärke mit Wasser innig verrieben oder in feiner Verteilung damit längere Zeit geschüttelt, so enthält das Filtrat, vielleicht nur infolge einer sehr feinen, emulsionsartigen Verteilung, geringe Mengen von Stärke. Durch Wasser von 60 bis 70^0 werden die Schichten der Stärkekörner gelockert, sie quellen auf und liefern bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge eine gleichmäßige, durchscheinende Gallerte — den Stärkekleister —, die an der Luft zu einer zähen, amorphen, durchscheinenden Masse eintrocknet. Kocht man den Stärkekleister längere Zeit, so verliert er allmählich seine schleimige Beschaffenheit und geht in eine klare, filtrierbare Flüssigkeit über, welche den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Die Stärke ist hierdurch in eine isomere, in Wasser lösliche Modifikation — die lösliche Stärke oder das Amylogen — übergeführt worden, die aus jener Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden kann. Das auf diese Weise erhaltene Amylogen löst sich im frisch gefällten, nicht getrockneten Zustande leicht wieder in Wasser auf, nicht dagegen, nachdem es zuvor getrocknet war. Durch Jodlösung wird die Lösung des Amylogens, ebenso wie der Stärkekleister, intensiv blau gefärbt. Auf Fehlingsche Kupferlösung wirkt Amylogen nicht reduzierend ein. In 10proz. Lösung fand Syniewski das Drehungsvermögen zu $\alpha_{[D]} = +195{,}3^0$. Kalkwasser, Barytwasser

und Bleiessig scheiden aus Amylogenlösung wenig charakterisierte Metallverbindungen — Amylate — ab. Auch durch Gerbsäure wird Stärkelösung gefällt.

Die Bildung des Amylogens findet auch statt, wenn die Stärke unter Umrühren in heißem Glycerin (1 : 10) gelöst und die Lösung eine halbe Stunde lang auf 190° erhitzt wird; das hierdurch gebildete Amylogen kann dann durch Fällung mit Alkohol abgeschieden werden. In der Kälte vollzieht sich die gleiche Umwandlung, wenn die Stärke mit einer gesättigten Lösung von Natriumsuperoxyd (s. unten), Chlorcalcium, Jodkalium und von anderen, in Wasser leicht löslichen Salzen anhaltend geschüttelt wird. Auch bei der Einwirkung von Chlorzink (s. I. anorg. Tl., S. 775) und von verdünnter Kalilauge (s. unten) wird aus Stärke Amylogen gebildet, dasselbe ist vorübergehend der Fall bei der Einwirkung von Diastase und von verdünnten Säuren, jedoch wird hierbei das Amylogen, namentlich in der Wärme, alsbald in Dextrin und weiter in Maltose bzw. in Traubenzucker übergeführt.

Zur technischen Gewinnung von löslicher Stärke sind zahlreiche Methoden empfohlen. Die einfachste besteht darin, daß man Kartoffelstärke mit so viel Salzsäure von 7,5 Proz. vermischt, daß die Säure über der Stärke steht. Nach siebentägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder dreitägigem Stehen bei 40° wird die Stärke dann durch Dekantieren mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis empfindliches blaues Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigt, hierauf abgesogen oder abgepreßt und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (C. J. Lintner).

Nach Salomon gewinnt man lösliche Stärke durch $2^1/_2$ stündiges Kochen von 100 g Kartoffelstärke, 1 Liter Wasser und 5 g H^2SO^4. Die durch $BaCO^3$ von Schwefelsäure befreite Lösung wird filtriert, eingeengt und mit Alkohol gefällt. Nach A. Wroblewski zerreibt man 20 g Reisstärke mit 100 ccm kalten Wassers, fügt dann 1 Liter siedender Kalilauge von 0,5 Proz. zu und kocht die Mischung $1^1/_2$ bis 2 Stunden am Rückflußkühler. Die filtrierte Lösung wird hierauf mit Essigsäure neutralisiert und mit einem gleichen Volum Alkohol von 95 Proz. gefällt. Die Bildung des Amylogens erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn eine unter Abkühlung bereitete Lösung von 50 g Natriumsuperoxyd: Na^2O^2, in 500 g Wasser mit einer Mischung aus 50 g Kartoffelstärke und 50 g Wasser zusammengebracht und das Ganze unter zeitweiligem Umrühren eine Stunde lang kalt sich selbst überlassen wird. Die Abscheidung des Amylogens ist dann wie oben angegeben zu bewirken (Syniewski). Durch wiederholtes Lösen des auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Niederschlags in wenig Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol kann das gebildete Amylogen weiter gereinigt werden.

Auch durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von Stärke mit Essigsäure oder Ameisensäure von 1 Proz. auf 110 bis 115° und darauffolgendes Abdestillieren der Säure soll lösliche Stärke erhalten werden (Blumer). Die sogenannte „Ozonstärke", welche als weißes, in warmem Wasser lösliches Pulver in den Handel kommt, ist eine lösliche Stärke.

Wird die Stärke mit verdünnter Schwefelsäure (von 15 Proz. H^2SO^4) oder Salzsäure (von 12,5 Proz. HCl) in der Kälte längere Zeit behandelt und die erzielte Lösung von dem Ungelösten abgegossen, so bleibt nach dem Auswaschen des Ungelösten mit Wasser und schließ-

lich mit Alkohol ein weißes Pulver zurück, welches sich in heißem Wasser nahezu klar auflöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung enthält eine der Stärke isomere Verbindung, das Amylodextrin, welches sich in mikroskopischen Kristallen daraus abscheidet, sobald man die Lösung gefrieren und wieder auftauen läßt, oder wenn man sie mit Alkohol versetzt.

Das Amylodextrin: $6\,C^6H^{10}O^5 + 2\,H^2O$, bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heißem Wasser löslich ist. Die Lösung desselben dreht den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts. Jodlösung färbt Amylodextrinlösung, welche frei von Amylogen ist, rotbraun; Gerbsäure und Bleiessig sind im Gegensatze zur Stärkelösung ohne Einwirkung. Durch Barytwasser wird Amylodextrinlösung dagegen gefällt. Fehlingsche Kupferlösung wird bei zwei Minuten langem Kochen schwach reduziert (1,05 g liefert 0,066 g Cu, A. Meyer). Trockenes Amylodextrin wird durch Jodlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach gelb gefärbt.

Zu dem Amylodextrin steht vielleicht die Amylodextrinstärke, welche sich in einigen Phanerogamen, sowie auch in den Florideen (Florideenstärke) findet, in naher Beziehung. Die Amylodextrinstärke wird durch Jodlösung weinrot bis braunrot gefärbt.

Die charakteristische Reaktion der chemisch unveränderten Stärke ist die tiefe Blaufärbung, welche sie durch wässerige Jodlösung annimmt, wenn sie in fester Gestalt oder in Form von Kleister mit letzterem Reagens in Berührung gebracht wird. Die wässerige Lösung von chemisch reinem Jod färbt die Stärke jedoch nicht blau, wohl aber die des käuflichen, stets etwas Jodwasserstoff enthaltenden Jods (s. I. anorg. Tl., S. 279). Die hierbei entstehende tiefblaue Verbindung[1]) — die **Jodstärke:** $4\,[(C^6H^{10}O^5)^4J] + HJ$, nach Mylius — ist nur eine sehr lose. Schon beim Erwärmen entfärbt sich dieselbe, jedoch kehrt die Blaufärbung beim Abkühlen zurück, wenn die Erwärmung nur kurze Zeit andauerte. Bei längerer Erwärmung verschwindet die Blaufärbung dauernd. Auch beim Behandeln mit Alkohol, sowie auf Zusatz von Cyanwasserstoffsäure, Jodsäure, Silbernitrat und anderen Salzen (s. I. anorg. Tl., S. 280) wird die Jodstärke zersetzt. Durch Brom wird die Stärke nur gelb gefärbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte ohne Färbung auf; es entsteht hierbei zunächst eine ätherartige Verbindung

---

[1]) Nach F. W. Küster ist die blaue Jodstärke keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jod in Stärke. Die in Wasser gelöste Stärke soll nur eine äußerst feine Emulsion von Stärke, die durch Wasseraufnahme verflüssigt ist, in Wasser sein.

Zur Herstellung der bisweilen arzneilich benutzten Jodstärke, *Amylum jodatum*, vermischt man 100 g Weizenstärkepulver gleichmäßig mit einer Lösung von 2 g Jod in Äther, breitet die Masse in dünner Schicht auf Glasplatten aus und trocknet dieselbe, unter Zerreiben, bei gewöhnlicher Temperatur.

von Stärke und Schwefelsäure, die Amylumschwefelsäure, und bei weiterer Einwirkung Dextrin und Traubenzucker. In der Wärme wirkt die Schwefelsäure verkohlend. Verdünnte Schwefelsäure führt in der Kochhitze die Stärke in Dextrin und schließlich in Traubenzucker über.

In höchst konzentrierter Salpetersäure löst sich die Stärke ohne Gasentwickelung leicht auf. Wasser scheidet aus dieser Lösung eine weiße, körnige Substanz, das Xyloidin: $C^6H^9(NO^2)O^5$, ab, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Bei 180° verpufft es ähnlich wie die Nitrocellulose. Ein Gemisch aus 10 Vol. Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. und 20 Vol. konzentrierter Schwefelsäure erzeugt nach 24stündigem Stehen bei 8° Trinitrostärke: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$. Weißes, bei 194° heftig verpuffendes Pulver, löslich in Aceton und Essigäther (Witt, Lenze). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert die Stärke unter reichlicher Entwickelung roter Dämpfe CO^2, Zuckersäure und besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird neben Essigsäure auch gebildet beim Schmelzen der Stärke mit Kalihydrat.

Zur Darstellung des Xyloidins verreibt man 1 Tl. getrockneter Stärke bei 20° mit 5 bis 8 Tln. rauchender Salpetersäure und versetzt die halbflüssige Masse mit 20 bis 30 Tln. Wasser. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Abpressen zur weiteren Reinigung in 10 Tln. Eisessig zu lösen. Aus letzterer, nötigenfalls durch Asbest filtrierter Lösung wird das Xyloidin abermals durch viel Wasser gefällt, dann durch Auswaschen gereinigt und bei mäßiger Wärme getrocknet.

Verdünnte Mineralsäuren verwandeln das Stärkemehl bei Kochhitze zunächst in lösliche Stärke (Amylogen), dann in Dextrin und schließlich in Traubenzucker. Starke organische Säuren und verdünnte Ätzalkalien wirken in ähnlicher Weise ein.

Durch Erhitzen von Stärke mit viel Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht Triacetylstärke: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, als eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlösliche Masse, welche durch Jod nicht blau gefärbt wird. Wird lösliche Stärke in der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid suspendiert und das Gemisch bei −20° mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht nach 14tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein chlorhaltiges Acetyl-Erythrodextrin, nach zwei Monaten Acetyl-Maltose und nach vier Monaten Acetyl-Glucose (Skraup).

Diastase verwandelt das Stärkemehl in Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, und in Dextrin: $C^6H^{10}O^5$. Findet die Einwirkung unter 65° statt, so wird hierbei Achroodextrin, welches durch Jodlösung nicht verändert wird, gebildet; als intermediäre Produkte treten dabei auf: Amylogen, Amylodextrin und Erythrodextrin. Findet die Einwirkung der Diastase auf Stärke bei einer über 65° liegenden Temperatur (70°) statt, so wird kein Achroodextrin gebildet, sondern neben relativ viel Isomaltose nur Erythrodextrin, welches durch Jodlösung rotbraun gefärbt wird (s. Dextrin). Als intermediäre Produkte treten in letzterem Falle nur Amylogen und Amylodextrin auf; als weiteres Umwandlungsprodukt soll hierbei jedoch noch das Maltodextrin (nach C. J. Lintner nur ein Gemenge von Isomaltose

und Dextrinen) als eine gummiartige, in Wasser außerordentlich leicht lösliche Masse entstehen.

Maltodextrin soll nach Syniewski in mehreren Modifikationen, namentlich dann entstehen, wenn Stärkelösung, die durch Erhitzen von Kleister auf 140° bereitet ist, 216 Stunden mit Malzauszug bei 78° stehen bleibt; α-Maltodextrin: $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, ein blaßgelbes, amorphes, reduzierend wirkendes Pulver, und γ-Maltodextrin: $4\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, ein blaßgelbes, süß schmeckendes, noch stärker reduzierend wirkendes Pulver.

Durch Einwirkung von Parotisspeichel des Menschen wird Stärke in Isomaltose, von gemischtem Speichel in ein Gemisch von Maltose und Isomaltose (etwa 2 : 1) übergeführt. Wenig Speichel und kurze Einwirkungsdauer scheint die Bildung der Isomaltose zu befördern, durch viel Speichel und lange Einwirkungsdauer entsteht neben viel Maltose auch Traubenzucker. Auch durch Einwirkung von Bauchspeichel des Hundes und von Rindspankreas auf Stärke entsteht Isomaltose.

Bei der trockenen Destillation liefert die Stärke unter starker Aufblähung und Abscheidung von Kohle, Wasser, Kohlensäureanhydrid, Essigsäure, Aceton, Sumpfgas und andere Produkte. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure (s. S. 383). Heiße Kaliumpermanganatlösung führt die Stärke in wasserlösliche, dextrinähnliche Stoffe von saurer Reaktion über, welche durch Bleiessig und durch Alkohol fällbar sind. Wasserstoffsuperoxydlösung, die durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, verflüssigt kochenden Stärkekleister schon nach wenigen Minuten, unter Bildung von Amylogen, Amylodextrin und anderen dextrinartigen Stoffen.

Erkennung. Zur Erkennung der Stärke dient einesteils die Blaufärbung, welche sie durch wässerige Jodlösung erleidet (s. oben), anderenteils die charakteristische Form, die dieselbe bei der Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt (s. unten).

Zur Wasserbestimmung in der Stärke trockne man 1 bis 2 g einer Durchschnittsprobe derselben, bei neutraler Reaktion, zunächst bei 60°, dann bei 110 bis 120° bis zum konstanten Gewicht. Sauer reagierende Stärke ist zuvor mit Ammoniak zu neutralisieren, dann zunächst bei 40° und schließlich bei 110 bis 120° zu trocknen.

Zur Bestimmung der reinen Stärke werden 3 g einer lufttrockenen Durchschnittsprobe der käuflichen Stärke mit 200 ccm Wasser verkleistert, mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 versetzt und die Mischung zwei Stunden lang am Rückflußkühler im schwachen Kochen erhalten. Nach dem Erkalten neutralisiere man die Lösung mit Natronlauge, verdünne mit Wasser auf 500 ccm und bestimme in 25 ccm dieser, nötigenfalls filtrierten Lösung den gebildeten Traubenzucker nach Allihn oder E. Wein (s. dort). 100 Tle. des auf diese Weise ermittelten Traubenzuckers entsprechen 90 Tln. Kartoffelstärke, 90 Tln. Weizenstärke (jedoch nur in möglichst 1 proz. Zuckerlösung) und 93,5 Tln. Reisstärke (je wasserfrei: $C^6H^{10}O^5$, berechnet).

Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungsmitteln für das Deutsche Reich (Entwurf 1897) sind als „Stärke“ in stärkehaltigen Materialien diejenigen Kohlehydrate zu bezeichnen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden, und nach der Inversion Fehlingsche Lösung reduzieren. Zur Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Materialien (Getreide, Mehl usw.) werden 3 g der möglichst fein gepulverten Substanz, wenn dieselbe Zucker oder Dextrin enthält, erst mehrmals auf einem Filter mit

kaltem Wasser extrahiert, der Rückstand wird dann in einem bedeckten Gläschen von 150 bis 200 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser gemischt und im Soxhletschen Dampftopfe 3 bis 4 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck erhitzt. In Ermangelung eines Dampftopfes kann das Erhitzen auch 8 bis 10 Stunden lang in einer Druckflasche bei 108 bis 110° im Glycerinbade vorgenommen werden. Der Inhalt des Gläschens wird hierauf heiß durch Asbest filtriert und der stärkefreie Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird dann mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt und mit 20 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. drei Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Hierauf wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge bis zur ganz schwach sauren Reaktion neutralisiert, die Lösung dann zu 500 ccm aufgefüllt und in derselben, wie oben angegeben, der gebildete Traubenzucker bestimmt und auf Stärke berechnet. Sehr fettreiche Materialien sind vor der Anwendung zur Stärkebestimmung erst durch Extraktion mit Äther zu entfetten.

Zur gewichtsanalytischen, direkten Bestimmung der Stärke werden nach Baumert und Bode 3 g der feinstgepulverten Substanz in einem Becherglase mit 2 bis 5 ccm Wasser gleichmäßig verrieben und alsdann, unter sorgfältigem Abkühlen und Umrühren, mit 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. versetzt. Nachdem in längstens 10 Minuten die gequollene Masse dünnflüssig geworden ist, fügt man unter fortgesetztem Rühren und guter Kühlung Natronlauge von 20 Proz. im Überschuß zu, spült hierauf den Inhalt des Becherglases mit Wasser in einen 250 ccm-Kolben, füllt unter Umschütteln zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen.

25 ccm des Filtrats werden alsdann, nach Zusatz von etwa 1 g feinflockigem Asbest, unter kräftigem Umrühren, mit 50 bis 60 ccm Alkohol von 96 Proz. gefällt. Sobald der Niederschlag sich klar abgesetzt hat, sammelt man ihn, unter Benutzung einer Saugpumpe, auf einem zuvor ausgeglühten Asbestfilterröhrchen (s. Traubenzucker), wäscht ihn zunächst mit Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt ist, aus, hierauf mit Alkohol von 80 Proz., dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther. Nachdem das Filterröhrchen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, wird der Inhalt im Sauerstoffstrome geglüht und das Röhrchen nach dem Erkalten gewogen. Der Gewichtsverlust wird hierauf als Stärke in Rechnung gestellt.

Über die Bestimmung der Stärke durch direkte Wägung siehe auch H. Witte, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1904, I, S. 66.

Die Bestimmung der Stärke kann in stärkehaltigen Materialien auch indirekt geschehen, indem man die übrigen Bestandteile, wie Wasser, Asche, Fett (im Soxhletschen Apparate, s. Milch), Eiweiß (N-Gehalt, nach Kjeldahl bestimmt, × 6,25), Cellulose usw. prozentisch ermittelt und dann das an 100 Fehlende als Stärke bzw. richtiger als Kohlehydrate (Mehl, Körnerfrüchte usw. enthalten neben Stärke kleine Mengen von Dextrin und Zucker) in Rechnung bringt.

Die Gegenwart von Stärke in Wurstwaren macht sich bemerkbar durch die Blaufärbung, welche die frische Schnittfläche oder die nötigenfalls mit Äther entfettete Masse beim Befeuchten mit verdünnter Jod-Jodkaliumlösung, oder auch die wässerige Abkochung auf Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung erfährt. Zum weiteren Nachweis dient die mikroskopische Prüfung der fettfreien, mit Jodlösung befeuchteten Wurstmasse. Das Auftreten einzelner blauer Pünktchen kann hierbei durch Gewürzstärke bedingt sein; das gleiche gilt für eine schwache Bläuung der wässerigen Abkochung durch Jod-Jodkaliumlösung.

Zur quantitativen Stärkebestimmung werden 10 bis 20 g Wurst in dünnen Scheiben in einer tiefen Porzellanschale mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge von 8 Proz. übergossen und das Gemisch, bedeckt mit einem Uhrglase, im Wasserbade erwärmt, bis die Wurstmasse gelöst ist. Die Auflösung wird durch Zerdrücken der Wurstschnitten mit einem Glasstab beschleunigt. Nach erfolgter Lösung verdünnt man mit heißem Alkohol von 50 Proz., läßt absetzen und filtriert. Der Rückstand ist hierauf noch zweimal mit heißer alkoholischer Kalilauge und schließlich mit Alkohol so lange auszuwaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure nicht mehr getrübt wird. Alsdann gibt man das Filter in die Porzellanschale zurück, erwärmt mit 60 ccm wässeriger Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade unter Umrühren eine halbe Stunde bzw. so lange, bis alle Stärke gelöst ist, säuert die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure an und füllt sie auf 100 ccm mit Wasser auf. In einem aliquoten Teile (50 ccm) der filtrierten Flüssigkeit ist die Stärke schließlich durch Alkohol von 95 Proz. (etwa die gleiche Menge) auszufällen, der Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln, zunächst mit Alkohol von 50 Proz., später mit absolutem Alkohol und mit Äther auszuwaschen, und bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen (Mayrhofer). Die gefundene, wasserfreie Stärke ist auf Handelsstärke (mit 80 Proz. Reinstärke) bzw. auf Mehl (mit 65 Proz. Reinstärke) umzurechnen. Von der gefundenen Stärke sind ferner 0,5 Proz. für vorhandene Gewürzstärke in Abzug zu bringen. Bei Leberwürsten ist der Glycogengehalt der Leber zu berücksichtigen.

Zur Trennung der Stärke vom Glycogen löse man 0,3 bis 0,4 g des Gemenges in 30 ccm Wasser und füge 11 g fein gepulvertes Ammoniumsulfat zu. Hierdurch wird die Stärke abgeschieden, während das Glycogen in Lösung bleibt. Nach Auflösung des Ammoniumsulfats wird die ausgeschiedene Stärke auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Ammoniumsulfatlösung (11 g : 30 ccm Wasser) und schließlich mit Alkohol von 50 Proz. ausgewaschen, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen (Polenske).

Amyloform soll eine Verbindung gleicher Moleküle Stärke und Formaldehyd sein. Weißes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch verdünnte Säuren Formaldehyd abspaltet. Antiseptikum. Amylojodoform soll eine Verbindung von Stärke, Formaldehyd und Jod sein. Schwarzblaues Pulver.

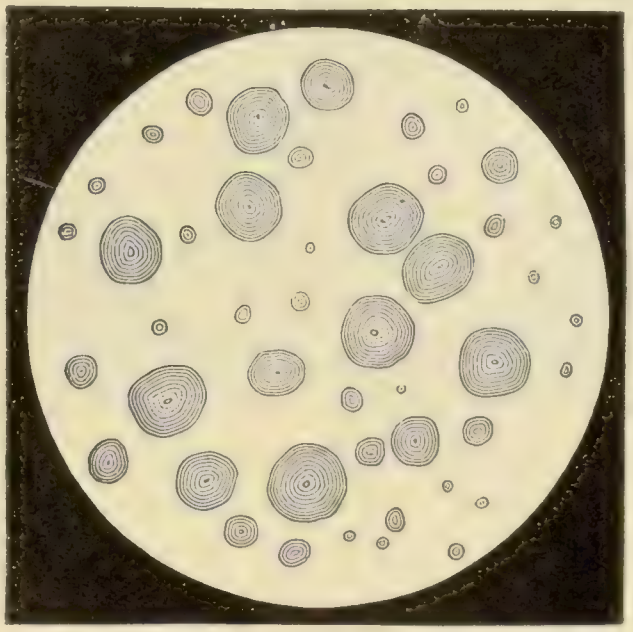
Weizenstärke.

Amylum tritici.

Um die Stärke aus den Weizenkörnern darzustellen, ist es erforderlich, dieselbe von den gleichzeitig vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandteilen, dem Kleber, zu trennen. Diese Scheidung geschieht nach dem älteren Verfahren durch Gärenlassen des eingequellten und zerquetschten Weizens, nach dem neueren Verfahren von Martin durch mechanisches Auswaschen von Weizenmehl. Um nach dem älteren Verfahren den Kleber zu entfernen, überläßt man den zerquetschten Weizen mit Wasser je nach der Jahreszeit 2 bis 4 Wochen unter zeitweiligem Umrühren sich selbst. Die kleinen Mengen von Zucker, welche in dem Weizen vorhanden sind, gehen hierbei unter Entwickelung von CO^2 zunächst in alkoholische Gärung über. Der hierbei gebildete Alkohol wird jedoch alsbald durch Oxydation in Essigsäure verwandelt. Durch Einwirkung des zum Teil sich zersetzenden Klebers findet auf Kosten einer kleinen Menge Stärkemehls gleichzeitig eine Milchsäure- und Buttersäuregärung (s. S. 279) statt. Die infolge dieser Gärungsprozesse

gebildeten Säuren, die Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, lösen sowohl den zum Teil bereits zersetzten, als auch den noch unverändert gebliebenen Kleber leicht auf, während das Stärkemehl und die Hülsen des Weizens im wesentlichen unverändert bleiben. Aus der vergorenen Masse wird alsdann das Stärkemehl in kupfernen, an der Peripherie durchlöcherten, langsam rotierenden Trommeln durch zufließendes Wasser aus den zurückbleibenden Hülsen ausgewaschen und die hierbei resultierende milchige Flüssigkeit in Sammelbottichen hierauf sich selbst überlassen. Die Stärke setzt sich hierbei als ein kompakter Bodensatz ab, auf dessen Oberfläche sich die noch beigemengten kleinen Mengen von Kleber und Hülsen ablagern. Letztere Verunreinigungen werden durch mechanisches Abreiben mit wenig Wasser leicht entfernt, hierauf wird die Stärke von neuem durch Rührwerke in Wasser suspendiert, abermals, und zwar in gemauerten Kästen, zum Absetzen gebracht, schließlich die kompakte Masse in viereckigen Stücken ausgestochen, um nach entsprechender Zerkleinerung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Wärme getrocknet zu werden. Der Weizen enthält 55 bis 65 Proz. Stärke.

Fig. 72.



Weizenstärke, 300fache Vergr.[1]).

Zur Gewinnung der Weizenstärke ohne Gärung wird Weizenmehl zu einem Teige angerührt und aus letzterem das Stärkemehl durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen entfernt. Der Kleber bleibt hierbei auf dem Siebe zurück. Die weitere Behandlung der hierbei resultierenden milchigen Flüssigkeit ist eine ähnliche, wie bei dem älteren Verfahren. Während jedoch bei dem älteren Verfahren der Kleber verloren geht, wird er bei dem Verfahren von Martin als wertvolles Nebenprodukt gewonnen.

Nach einem von Fesca angegebenen Verfahren soll zur Gewinnung der Weizenstärke das Weizenmehl direkt in der Zentrifuge ausgewaschen werden. Die Stärke wird hierbei im wesentlichen mit dem Wasser weggeschlämmt, während der Kleber mit wenig Stärke in der Zentrifuge verbleibt.

Eigenschaften. Die käufliche Weizenstärke bildet je nach der Art des Trocknens mehr oder minder regelmäßig-prismatische oder unregelmäßige, eckige Stücke, welche zerrieben ein zartes, mattes, bläulich weißes, geruch- und geschmackloses Pulver liefern. Unter dem Mikroskop erscheint die Weizenstärke in Gestalt von linsen- oder nierenförmigen Körnern verschiedener Größe. Die großen Körner messen 0,035 bis 0,037 mm, die kleinen 0,008 mm im Durchmesser; Mittelformen zwischen beiden Größen sind verhältnismäßig nur wenig vorhanden. Viele der Weizenstärkekörner zeigen unter Wasser betrachtet weder einen Kern, noch eine Schichtung, andere da-

[1]) Die mikroskopischen Abbildungen der verschiedenen Stärkearten sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer für dieses Lehrbuch nach der Natur gezeichnet worden.

gegen lassen einen zentralen Kern und eine deutliche konzentrische Schichtung wahrnehmen (s. Fig. 72). Die nierenförmigen Körner zeigen bisweilen eine Längsspalte.

Prüfung. Die Reinheit der Weizenstärke charakterisiert sich zunächst durch die im Vorstehenden angegebenen äußeren und mikroskopischen Merkmale. Bei 110 bis 120° verliere sie nicht mehr als 20 Proz. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proz. nicht. Die Reaktion sei eine vollständig neutrale.

Kleberhaltige Weizenstärke kennzeichnet sich einesteils durch den Stickstoffgehalt derselben, anderenteils durch das Verhalten beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man 1 g Stärke mit 180 ccm Wasser zum Sieden und rührt den Kleister tüchtig mit einem Glasstabe um, so bildet sich bei Gegenwart von Kleber, nach Böttger, ein Schaum, der auch bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört. Bei kleberfreier Stärke verschwindet dagegen der Schaum, sobald das Sieden nachläßt.

Mit 100 Tln. kochenden Wassers liefere die Weizenstärke einen etwas milchigen, weißen, geruchlosen Schleim. Schüttelt man 1 Tl. Weizenstärke mit 10 Tln. eines Gemisches aus 2 Tln. Salzsäure von 25 Proz. HCl und 1 Tl. Wasser, so resultiert nach einiger Zeit eine vollkommen geruchlose Gallerte. Beigemengte Kartoffelstärke würde sich hierbei durch einen eigentümlichen, krautartigen Geruch bemerkbar machen. Kartoffelstärke, sowie andere fremde Stärkesorten lassen sich ferner an ihrer abweichenden Form unter dem Mikroskop (300- bis 400fache Vergrößerung) erkennen.

Die Weizenstärke findet eine ausgedehnte Verwendung zum Steifen der Wäsche, zum Leimen des Papiers, zur Herstellung der Appretur und der Schlichte in der Leinen- und Baumwollenindustrie, zur Herstellung von Puder, von Stärkegummi usw.

Kartoffelstärke.

Amylum solani tuberosi, Kraftmehl.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke geschieht durch Zerreiben der sorgfältig gereinigten Kartoffeln, Auswaschen des Stärkemehls aus der breiartigen Masse auf siebartigen, terrassenförmig aufgestellten Vorrichtungen durch Wasser und Reinigen der so gewonnenen, in Wasser suspendierten Stärke durch Absetzenlassen, Abschaben und mechanisches Abreiben der auf der Oberfläche der kompakten Stärkemasse sich ablagernden grauen, schlammigen Schicht des durch die verschiedenen Siebe mit hindurchgegangenen Kartoffelmarks. Das so gereinigte Stärkemehl wird zur vollständigen Beseitigung der Beimengungen von neuem in Quirlbottichen in Wasser suspendiert und dann abermals durch Absetzenlassen usw. gereinigt, nachdem es zuvor ein sehr feines Sieb passiert hatte. Bisweilen läßt man auch die Stärkemilch auf schwach geneigten hölzernen Rinnen von 1 m Breite und 20 m Länge langsam herabfließen. Hierbei setzen sich in dem oberen Teile der Rinne die reinsten Stärkemassen ab, während die durch Zellfasern verunreinigten sich weiter unten ablagern. Die letzte Reinigung und zugleich das Vortrocknen gelangt in Zentrifugen zur Ausführung. Man läßt zu diesem Zweck in die rotierende, innen mit Filtertuch ausgekleidete Trommel mäßig dünne Stärkemilch einfließen; die reinste Stärke setzt sich dann an der Trommelwand ab, während die weniger reine sich auf der inneren Oberfläche als dünne Schicht ablagert. Die Kartoffeln enthalten 16 bis 22 Proz. Stärke.

Eigenschaften. Die Kartoffelstärke bildet mattweiße, leicht zu einem schwach glänzenden Pulver zerfallende Stücke. Der daraus dargestellte Kleister (1 : 100) zeichnet sich durch einen eigentümlichen, krautartigen

Geruch und Geschmack aus. Der gleiche Geruch tritt in noch stärkerem Maße hervor, wenn man die Kartoffelstärke mit verdünnter Salzsäure schüttelt (s. Prüfung der Weizenstärke). Unter dem Mikroskop erscheint die Kartoffelstärke in ziemlich großen, muschel-, ei- und birnförmigen Körnern, mit exzentrischem, meist am schmäleren Ende gelegenem Kern und sehr deutlicher exzentrischer Schichtung (Fig. 73). Die Größe der Kartoffelstärkekörner schwankt zwischen 0,06 und 0,1 mm. Die kleinen Körner haben häufig eine kugelige Gestalt.

Fig. 73.

Kartoffelstärke, 300fache Vergr.

Prüfung. Die Kartoffelstärke besitze mattweiße Farbe und liefere mit kochendem Wasser (1 : 100) einen etwas milchigen, keine Cellulosepartikelchen absetzenden Schleim. Die beigemengte Cellulose (Kartoffelmark, Pülpe) wird noch sichtbarer, wenn man jenen Schleim nach Zufügung von 10 g Salzsäure (spez. Gew. 1,124) einige Zeitlang kocht.

Bei 110 bis 120° verliere sie nicht mehr als 20 Proz. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proz. nicht.

Die Kartoffelstärke findet eine ähnliche Verwendung wie die Weizenstärke. In besonders ausgedehntem Maße dient sie zur Herstellung von Dextrin und Traubenzucker. Zu letzterem Zwecke gelangt die Kartoffelstärke direkt im feuchten Zustande als sogenannte grüne Stärke, mit einem Wassergehalt von 35 bis 45 Proz., zur Verwendung.

Als Kartoffelmehl bezeichnet man die durch Auslaugen vom Safte befreiten, dann getrockneten und gemahlenen Kartoffeln. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Kartoffelstärke und Cellulose.

Arrowrootstärke.

Amylum marantae, *Arrowroot*, Marantastärke, Pfeilwurzelmehl.

Die Marantastärke oder das sogenannte westindische Arrowroot wird aus dem fleischigen Wurzelstocke von *Maranta arundinacea* gewonnen, einer der Familie der Marantaceen angehörenden, staudenartigen Pflanze, die außer in ihrer ursprünglichen Heimat Westindien jetzt in vielen Tropenländern kultiviert wird. Das meiste Arrowroot liefern St. Vincent, Bermudas und Jamaica.

Die Marantastärke bildet ein feines, mattweißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Tln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskop erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger jedoch nicht mathematisch regelmäßiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar exzentrische (Fig. 74 bis 76).

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke,

kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verschiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskop in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem

Fig. 74.

Arrowroot von St. Vincent,
300fache Vergr.

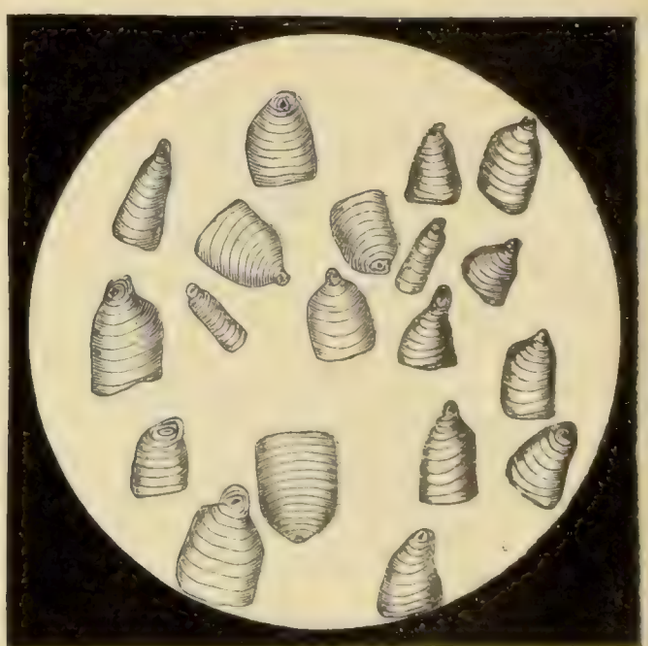
Fig. 75.

Arrowroot von St. Thomas,
300fache Vergr.

Fig. 76.

Arrowroot von Port Natal,
300fache Vergr.

Fig. 77.



Arrowroot von *Curcuma leucorrhiza*,
300fache Vergr.

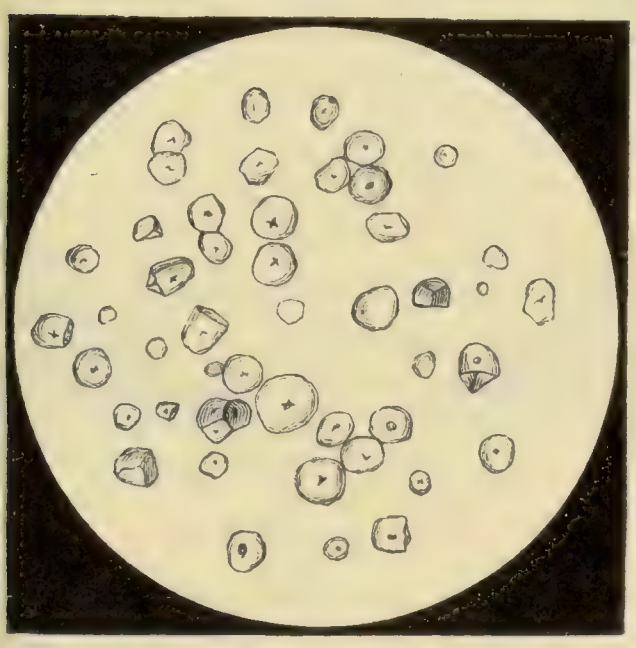
anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 77). Der Kern liegt ganz nahe der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maße, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermutlich infolge eines Gehalts an einer dem Amygdalin nahestehenden Verbindung) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprüng-

lich aus zwei, drei oder vier zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen voneinander trennen und dann unter dem Mikroskop eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis durch zwei oder vier einander sich schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein zentraler und die Schichtung eine konzentrische (Fig. 78).

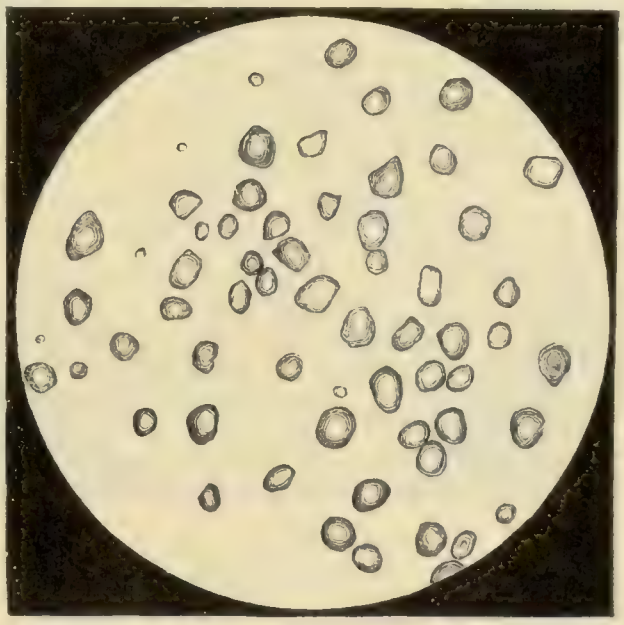
Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Tln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulichweißen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Tln. einer Mischung aus 2 Tln. Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und 1 Tl. Wasser zehn Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum größten Teil unver-

Fig. 78.



Stärke von *Manihot utilissima*, 300fache Vergr.

Fig. 79.



Arrowroot, falsches Kassavamehl, aus dem Stamm von *Manihot utilissima*, 300fache Vergr.

ändert, pulverig, wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Echtheit der Marantastärke — nach der *Pharm. germ. Ed. I.* soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrößerung) zu konstatieren (s. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago. Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Metroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Kolieren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich großen Stücke durch Absieben voneinander getrennt und letztere schließlich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und unter fortwährendem Umrühren getrocknet.

Hierbei wird ein Teil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

Der Sago, welcher somit aus zum Teil unveränderten, zum Teil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngroße, durchscheinende Körnchen von rein weißer (Perlsago), gelblicher oder rötlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmählich auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 80) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmäßig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende etwas abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist exzentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigentümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 80 bei a).

Fig. 80.

Stärke von echtem Sago,
partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabrizierte Sago, welcher häufig dem echten substituiert wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen läßt.

Die Stärkekörner des Roggens und der Gerste haben eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als große und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnismäßig wenig Übergänge zwischen beiden Größen zeigen. Der Durchmesser der größeren Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der größeren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein zentraler, die Schichtung eine konzentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 81 und 82).

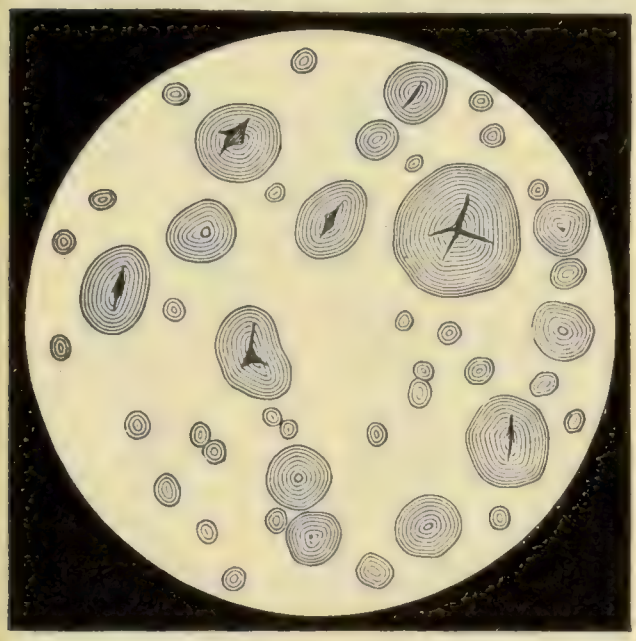
Die Haferstärke besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Teilkörnchen zusammengesetzten Körnern von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 83).

Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskop als eckige, zum Teil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 84).

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die in Wasser, welches $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proz. Schwefligsäureanhydrid oder eine entsprechende Menge Ätznatron enthält, eingequellten Maiskörner zerquetscht, die Masse wird in einen gleichmäßigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke,

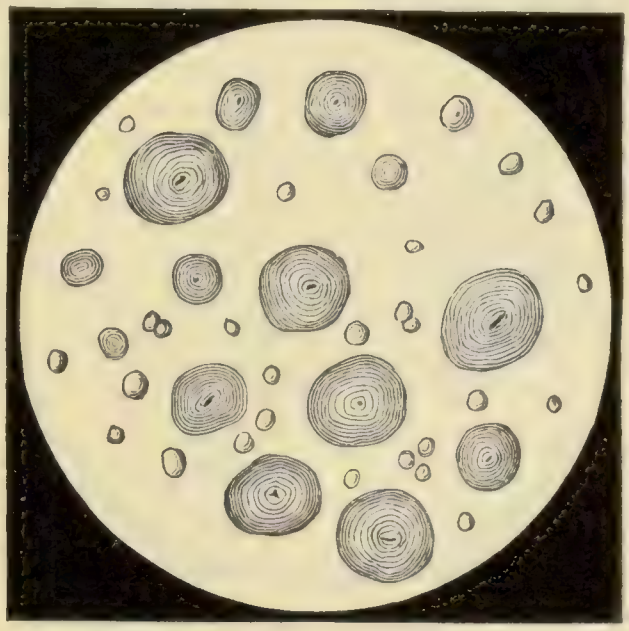
in Zylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. In einzelnen Fabriken werden die Maiskörner nur mit Wasser eingeweicht und dann nach dem Zerquetschen kurze Zeit einer schwachen Gärung unterworfen. Um die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber (Zeïn) vollständig zu befreien, läßt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln

Fig. 81.



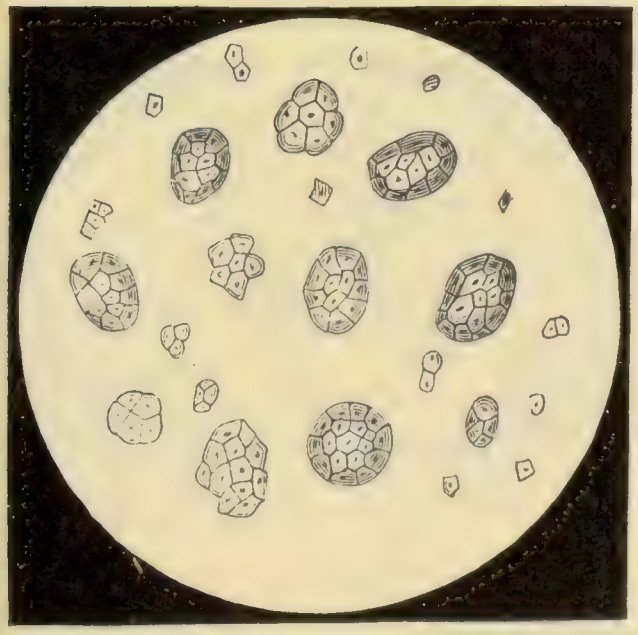
Roggenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 82.



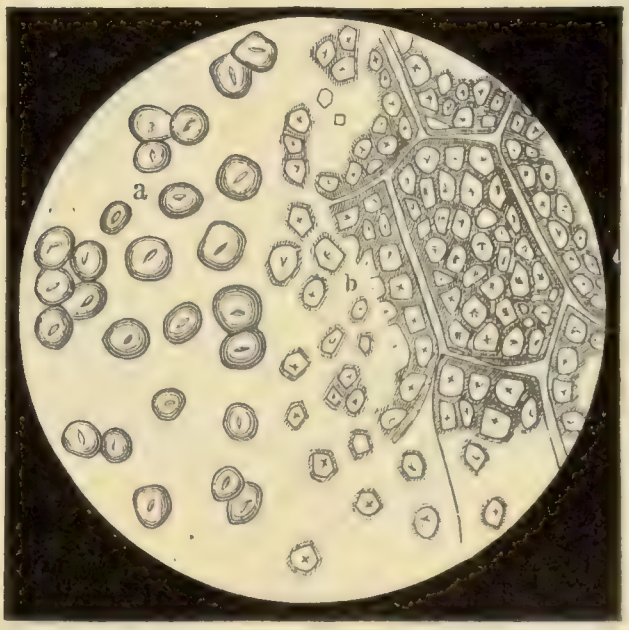
Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 83.



Haferstärke, 300fache Vergr.

Fig. 84.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a aus dem äußeren, hornartigen Teile.
b aus dem inneren, mehligen Teile.

zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fließen. Hierbei setzen sich die spezifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden. Oder man rührt die rohe Maisstärke wiederholt mit Wasser in Quirlbassins auf und läßt absetzen. Die Verunreinigungen scheiden sich hierbei auf der Oberfläche der sich zunächst als kompakte Masse absetzenden Stärke aus und können daher durch Ab-

waschen mit wenig Wasser entfernt werden. Bisweilen wird der in den Quirlbassins suspendierten Rohstärke auch etwas Natronlauge zugesetzt. Hierdurch bewirkt man, daß sich der Kleber und die sonstigen Verunreinigungen rasch als gefärbte Schicht absetzen, so daß die längere Zeit suspendiert

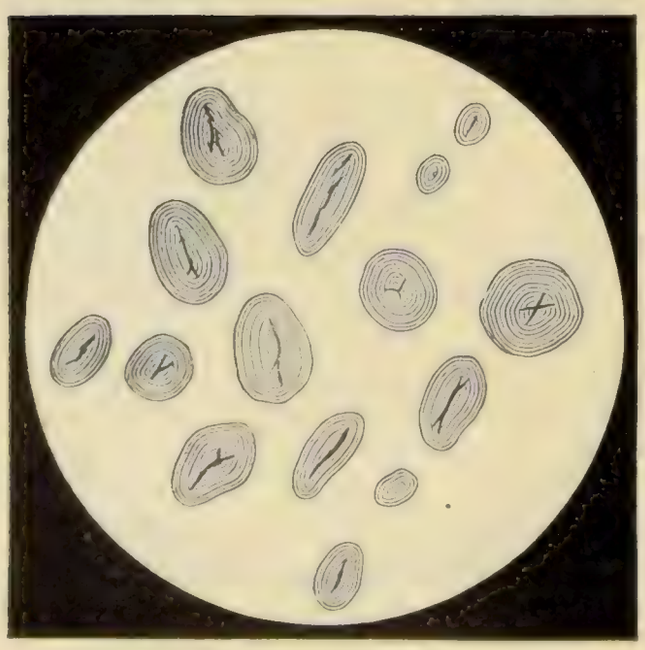
Fig. 85.

Reisstärke, 300fache Vergrößerung.
a ein Stück Zellgewebe.
b freie Stärkekörner.

Fig. 86.

Bohnenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 87.



Erbsenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 88.

Linsenstärke, 300fache Vergr.

bleibende Stärke davon abgelassen und in Zentrifugen ausgeschleudert werden kann. Der Mais enthält 56 bis 60 Proz. Stärke.

Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In fein pulverisiertem Zustande dient die amerikanische Maisstärke unter dem Namen „Maizena“, die schottische Maisstärke unter der Bezeichnung „Mondamin“ als Nahrungsmittel.

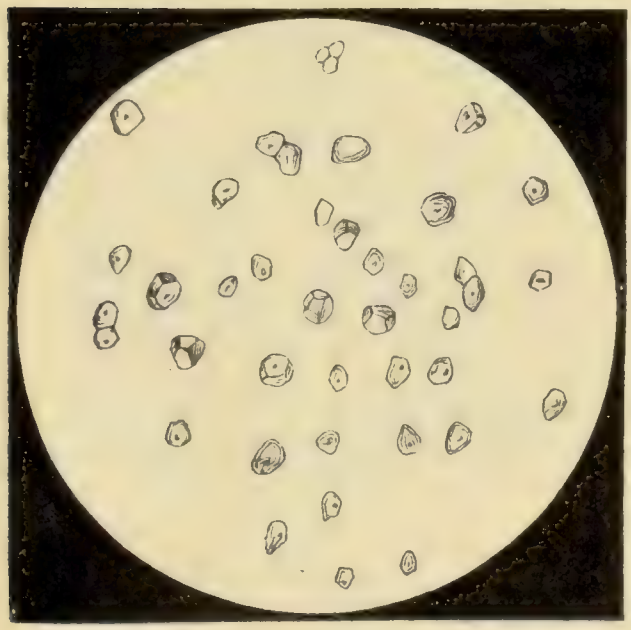
Die **Reisstärke,** *Amylum oryzae,* besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Teilkörnchen bestehende Massen (Fig. 85). Der Reis enthält 70 bis 75 Proz. Stärke.

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch unter Umrühren durch Wasser, dem $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proz., bisweilen auch 1 bis 1,25 Proz. Natriumhydroxyd zugesetzt ist. Zur Reinigung der Rohstärke dienen Quirlbassins (s. oben) oder Zentrifugen, welche in ähnlicher Weise wirken wie die Absatzvorrichtungen.

Die aus den Samen der Hülsenfrüchte, der Bohnen (Fig. 86), Erbsen (Fig. 87) und Linsen (Fig. 88), gewonnene Stärke besteht aus eiförmigen oder nierenförmigen 0,03 bis 0,08 mm im Durchmesser haltenden, einfachen Körnern mit zentraler Kernhöhle und deutlicher zentraler Schichtung. Die Kernhöhle ist häufig als ein unregelmäßiger, rissiger Spalt entwickelt (Fig. 86 bis 88).

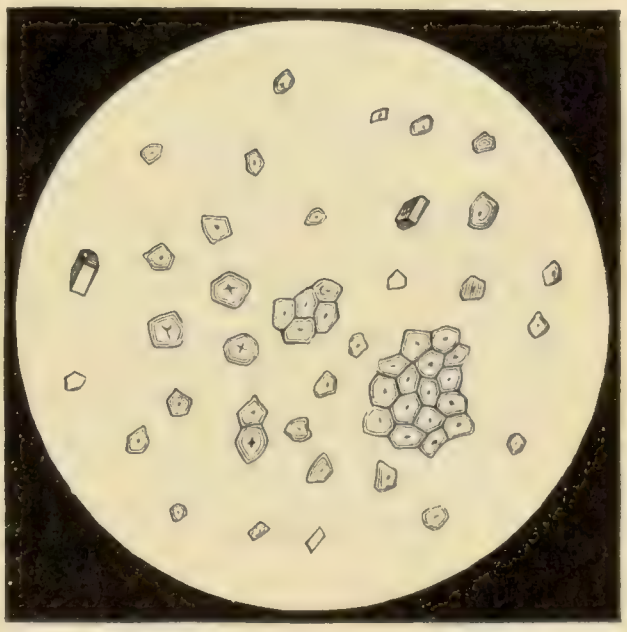
Der in den Hülsenfrüchten enthaltene Kleber zeichnet sich durch einen eigentümlichen, unangenehmen, krautartigen Geruch aus. Letzterer macht

Fig. 89.



Hirsestärke, 300fache Vergr.

Fig. 90.



Buchweizenstärke, 300fache Vergr.

sich namentlich dann bemerkbar, wenn man das betreffende Mehl mit warmem Wasser anrührt. Diese Eigentümlichkeit dient zur Erkennung des Mehles von Hülsenfrüchten in dem Mehle der Cerealien.

Die Stärkekörner der Hirse (Fig. 89) und des Buchweizens (Fig. 90) kennzeichnen sich durch ihre eigentümliche, eckige Gestalt. Versetzt man 1 g Buchweizenmehl mit 2 g konzentrierter Kalilauge und dann mit Wasser bis zur Kleisterbildung, so tritt eine dunkelgrüne, auf Zusatz von Salzsäure in Rot übergehende Färbung ein.

Die charakteristische Form, welche die verschiedenen Stärkesorten unter dem Mikroskop zeigen, ist für die Prüfung und Unterscheidung der verschiedenen Mehlsorten von großem Werte.

Mehl.

Als „Mehl" bezeichnet man den durch den Mahlprozeß zu einem sehr feinen, von den Gewebselementen der Samenschale ganz oder teilweise befreiten Pulver zerkleinerten Inhalt der Getreidekörner, namentlich des Weizens, des Roggens und der Gerste.

Die Bestimmung der Einzelbestandteile des Mehles erstreckt sich gewöhnlich auf die Ermittelung des Wassergehaltes, des Gehaltes an Stickstoffsubstanz, Fett, Hölzfaser, Asche und stickstofffreier Substanz (Kohlehydrate).

Der Wassergehalt ist durch Trocknen von 3 bis 5 g Mehl bei 100 bis 110° zu ermitteln. Derselbe beträgt bei den Cerealienmehlen im Mittel 14,5 Proz. Die Aschenmenge, aus 3 bis 5 g (aus obiger Probe) zu bestimmen, beträgt bei feineren Cerealienmehlen 0,5 bis 0,8 Proz., bei gröberen 1,0 bis 1,5 Proz.

Die Stickstoffsubstanz wird ermittelt, indem man in 1 bis 1,5 g Mehl nach Kjeldahl (s. S. 14) den Stickstoffgehalt bestimmt und letzteren mit 6,25 multipliziert.

Der Fettgehalt ist durch drei- bis vierstündige Extraktion von 5 bis 10 g Mehl mit Äther im Soxhletschen Extraktionsapparate (s. Milch) zu bestimmen.

Cellulose (Rohfaser). 2,5 bis 3 g Mehl werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 25 Proz. zwei bis drei Stunden, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, gekocht, das Ungelöste wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, schließlich mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Nötigenfalls kann die so ermittelte Cellulose noch verascht und die Asche in Abzug gebracht werden.

Die stickstofffreie Substanz des Mehles (Kohlehydrate) setzt sich im wesentlichen aus Stärke zusammen, der jedoch kleine Mengen von Dextrin und Zucker beigemengt sind. Die Menge dieser Kohlehydrate wird gewöhnlich aus der Differenz ermittelt, indem man die vorstehenden Bestimmungen ausführt, die dabei erzielten Werte in Prozenten ausdrückt und das an 100 Fehlende als „Kohlehydrate" in Rechnung bringt.

Annähernd kann auch die Menge der Kohlehydrate des Mehles ermittelt werden, indem man in dem Filtrat von der Cellulosebestimmung die Menge des gebildeten Traubenzuckers ermittelt und letzteren auf Stärke berechnet. Über die Bestimmung der Stärke s. S. 924.

Prüfung des Mehles. Hierbei ist zunächst die Gleichmäßigkeit und die Farbe, namentlich nach dem Festdrücken mit einem Löffel, der Geruch: angenehm erfrischend, nicht säuerlich oder muldrig —, und der Geschmack: süßlich, nicht säuerlich oder bitter, nicht dumpfig oder knirschend —, ins Auge zu fassen. Beim Drücken in der Hand balle es sich leicht zusammen; es enthalte keine Milben.

Hierauf führe man eine Wasser- und Aschenbestimmung aus und prüfe eine Probe auf die Identität unter dem Mikroskop, unter Berücksichtigung eines Vergleichsobjektes oder vorstehender Abbildungen von Stärke.

Über die eventuelle Prüfung auf anorganische Beimengungen, auf Alaun, Zinksulfat und Kupfersulfat s. I. anorg. Tl., S. 704, 768, 941, 985.

Zur Beurteilung des Feinheitsgrades des Mehles drücke man dasselbe in einen Teelöffel ein und bringe es alsdann derartig auf eine weiße Porzellanplatte oder Glasplatte mit weißer Unterlage, daß die Form des Löffels mit vollständig glatter Oberfläche erhalten bleibt. Hierauf lasse man aus einer Pipette so viel alkoholischer Phloroglucinlösung (etwa 1 Proz.), die

mit etwas starker Salzsäure versetzt ist, auf das Mehl fließen, daß die Oberfläche eben durchfeuchtet ist. Nach Verlauf von sehr kurzer Zeit färbt sich das Mehl je nach seinem Feinheitsgrade blaßrosa bis dunkelrot, wobei die Schalenteilchen sehr deutlich hervortreten. Die gleiche Reaktion ist zum Vergleich unter den nämlichen Bedingungen mit Mehl von bekanntem Feinheitsgrade auszuführen (M. Holz).

Wasserbindende Kraft. Eine genügende Menge Mehl wird mit einem Löffel eingedrückt, in diese Vertiefung werden dann 10 ccm Wasser gebracht und in letzteres mit einem Glasstabe so viel Mehl eingerührt, daß sich eine kompakte Masse bildet. Letztere wird hierauf auf die mit Mehl bestreute Hand genommen und in dieselbe noch so viel Mehl eingeknetet, daß sich ein steifer, leicht knetbarer, durchaus nicht mehr anhaftender Teigklumpen bildet. Dieser wird dann gewogen. Bedeutet G das Gewicht dieses Klumpens, W die wasserbindende Kraft, d. h. die Menge Wasser, welche 100 Tle. Mehl aufnehmen können, so ergibt sich:

$$(G - 10) : 10 = 100 : W \quad \text{oder} \quad W = \frac{1000}{G - 10}.$$

Im Mittel beträgt $W = 50$ Proz. (das Gewicht des obigen Teigklumpens somit 30 g). Bei Weizenmehl beträgt W bis zu 60 Proz., bei Roggenmehl bis zu 52,5 Proz.

Kleber. Für die Beurteilung der Backfähigkeit des Weizenmehles ist eine qualitative und quantitative Prüfung des Klebers von Wichtigkeit.

a) Der oben erhaltene Teigklumpen wird nach halbstündigem Stehen unter einem dünnen Wasserstrahle so lange vorsichtig ausgeknetet, bis das Wasser nicht mehr weiß abläuft.

b) 100 g Mehl werden mit 40 g Wasser zu einem Teig geknetet, letzterer eine Viertelstunde stehen gelassen und dann in einem Stück Leinwand unter einem dünnen Wasserstrahle so lange ausgeknetet, bis das Wasser nicht mehr weiß abfließt. Der nach a) oder b) übrigbleibende Kleber ist feucht (nach sorgfältigem Abtropfen) zu wägen. Gutes Weizenmehl liefert 28 bis 30 Proz., jedenfalls nicht unter 25 Proz. feuchten Klebers.

Der Kleber aus gutem Weizenmehl bildet eine gelbliche, zähe, zu dünnen Strängen ausziehbare, am trockenen Finger klebende, geruchlose Masse. Verdorbenes Mehl liefert einen leicht zerreißenden, nicht zähe zusammenhängenden Kleber. Ähnlich verhält sich der Kleber aus einem Gemisch von Weizen und Roggenmehl, sowie aus einem Gemisch von Weizen- und Bohnenmehl (Castormehl).

Bohnenmehl, welches leicht unter dem Mikroskop an der Form der Stärkekörner zu erkennen ist, färbt den Kleber graurot bzw. dunkler als der normale Kleber und verleiht demselben einen eigenartigen Geruch und Geschmack (bohnen- oder krautartig). Erbsenmehl dürfte im Weizenmehl kaum vorkommen; dasselbe färbt den Kleber grünlich und erteilt ihm ähnlichen Geruch und Geschmack wie das Bohnenmehl.

Backfähigkeit. a) Eine, wie oben erörtert ist, hergestellte Teigkugel werde mit einem Fließpapierhut bedeckt an der Luft liegen gelassen. Teig aus gutem Mehl trocknet schon nach wenigen Stunden an der Oberfläche ab. Teig aus verdorbenem Mehl trocknet schlecht ab, zeigt feuchte Oberfläche und bisweilen Neigung zum Zerfließen.

b) Man stelle von dem zu prüfenden Mehle ein Probegebäck her.

c) 10 g Mehl werden mit 50 g kalten Wassers in einem Becherglase zu einem gleichmäßigen Brei angerührt und dann allmählich auf 60° erwärmt. Gutes Mehl liefert hierbei einen steifen, sich längere Zeit unverändert haltenden Kleister, schlechtes Mehl dagegen keinen regulären Kleister oder

doch nur vorübergehend. Letzterer verflüssigt sich bald zur Konsistenz eines dünnen Sirups.

Säuregehalt. Der Säuregehalt des Mehles sei ein möglichst geringer; frische Mehle enthalten wenig, alte Mehle mehr Säure. Da über den Säuregehalt des Mehles bisher keine Normen existieren, verwende man als Vergleichsobjekt ein notorisch gutes Mehl. 25 g Mehl werden mit Alkohol von 50 Proz. gleichmäßig angerieben, in einen 250 ccm-Kolben gebracht, mit Alkohol von 50 Proz. bis zur Marke aufgefüllt und sechs Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf filtriere man und titriere 50 ccm des Filtrats (= 5 g Mehl) mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Man drücke den Säuregehalt von 100 g Mehl in Prozenten Milchsäure aus (56,1 g KOH = 90 g $C^3H^6O^3$).

Billigere Mehle. I. Weizenmehl. a) Kartoffelmehl ist unter dem Mikroskop leicht durch die Form der Stärkekörner kenntlich (mit verdünnter Jodlösung befeuchtet). Rührt man 1 Tl. Mehl mit 10 Tln. Salzsäure (2 Tln. HCl von 25 Proz., 1 Tl. Wasser) an, so zeigt Kartoffelmehl einen

Fig. 91.

Weizenhaare, 300fache Vergr. Roggenhaare, 300fache Vergr.

eigentümlich krautartigen Geruch. b) Reismehl, Maismehl, Buchweizenmehl kennzeichnen sich unter dem Mikroskop durch die Form der Stärkekörner, ebenso auch c) Bohnenmehl (Castormehl). Letzteres charakterisiert sich auch durch die Beschaffenheit und den Geruch des Klebers (s. oben), sowie durch den hohen Stickstoffgehalt (Weizenmehl = 10 bis 11 Proz., Bohnenmehl 23,6 Proz. Stickstoffsubstanz, d. h. N × 6,25).

Zum Nachweis von Maisstärke im Weizenmehl empfiehlt K. Baumann 0,1 g Mehl mit 10 ccm Kalilauge von genau 1,8 Proz. in einem Reagenzglase mehrfach durchzuschütteln und dem Gemisch nach zwei Minuten vier bis fünf Tropfen Salzsäure von 25 Proz. zuzusetzen. In der noch alkalisch reagierenden Mischung ist Weizen- und Roggenmehl alsdann verquollen, während Maismehl noch deutlich in seinen mikroskopischen Formen erkennbar bleibt.

II. Roggenmehl. a) Schwarzes Weizenmehl. Sowohl Weizen- als auch Roggenmehl enthalten stets eine gewisse Menge von den Haaren, die auf der Oberfläche der Körner sitzen. Letztere unterscheiden sich nach Wittmack unter dem Mikroskop durch die Stärke der Wandung und die

Weite des Lumens. Weizen zeigt dickwandige Haare mit engem Lumen (Wandstärke = 7 mkm, Lumen = 1,4 bis 2 mkm Durchmesser); Roggen zeigt dünnwandige Haare mit weitem Lumen (Wandstärke = 3 bis 4 mkm, Lumen = 7 mkm Durchmesser) (Fig. 91). Um diese Haare leichter sichtbar zu machen, koche man eine Probe Mehl zwei bis drei Stunden lang mit verdünnter Salzsäure (siehe obige Cellulosebestimmung), lasse absetzen und prüfe den Absatz unter dem Mikroskop, nach Färbung mit Anilinsulfatlösung.

Man rühre ferner 1 g Mehl mit 50 ccm Wasser in einem dünnwandigen Becherglase zu einem gleichmäßigen Brei an, erwärme denselben unter Umrühren im Wasserbade auf 62,5° und kühle dann sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Die Roggenstärkekörner erscheinen dann unter dem Mikroskop fast sämtlich aufgequollen und formlos geplatzt (sehr wenige sind nur noch intakt), wogegen die Weizenstärkekörner größtenteils unverändert bleiben (Wittmack). Man führe jedoch nebeneinander drei Proben aus: 1. mit reinem Weizenmehle, 2. mit reinem Roggenmehle, 3. mit dem zu prüfenden Mehle, ferner untersuche man auch die verkleisterte Masse unter dem Mikroskop auf die Gestalt der Haare, welche meist als Schaum obenauf schwimmen.

b) Hülsenfrüchte (Bohnen-, Erbsenmehl). Man untersuche die Form der Stärkekörner unter dem Mikroskop und rühre das Mehl mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) an: eigenartiger Leguminosengeruch.

c) Mutterkorn (s. dort).

d) Gerstenmehl. Man äschere 2 bis 3 g Mehl ein, rühre die Asche mit Salzsäure an und prüfe unter dem Mikroskop: wellige, verkieselte Epidermiszellen. Die Benutzung eines Vergleichsobjektes ist notwendig.

Mehl von ausgewachsenem Getreide zeigt eine geringere Backfähigkeit als normales. Dasselbe zeigt beim Zusammendrücken mit der Hand nicht das leichte Zusammenballen, sondern mehr „schliffige“ (fein pulverige oder schlüpfrige) Beschaffenheit. Die Stärkekörner erscheinen unter dem Mikroskop vielfach zerrissen und zerklüftet, namentlich beim Befeuchten mit Methylviolettlösung. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei Mehl, welches sich beim Mahlen zu stark erhitzt hat. Mehl von ausgewachsenem Getreide enthält viel mehr Dextrin und Traubenzucker als normales; eine vergleichende Bestimmung dieser Kohlehydrate nach den Angaben auf S. 940 dürfte daher weitere Anhaltspunkte liefern. Das gleiche ist der Fall bei dem Säuregehalt (s. S. 938).

Unkräuter. Unkräuter rufen Färbung des Mehles oder das Vorhandensein von gefärbten Punkten hervor (man drücke das Mehl mit einem Löffel glatt und prüfe mit der Lupe). Zur weiteren Kennzeichnung koche man eine Mehlprobe zwei bis drei Stunden mit verdünnter Salzsäure (s. obige Cellulosebestimmung), lasse absetzen und prüfe diesen Absatz mikroskopisch unter Benutzung von Vergleichsobjekten. Siehe auch Saponin und Rhinanthin.

Kindermehle.

Als „Kindermehle“ bezeichnet man Gemenge von kondensierter Milch mit Mehl (Cerealien- oder Leguminosenmehl), welches zum Teil durch Erhitzen mit wenig Säure auf 100 bis 125° in Dextrin übergeführt ist. Dieselben sollen als Ersatz der Muttermilch dienen. Ein Kindermehl von folgender Zusammensetzung würde nach J. König diesem Zwecke am besten dienen: Wasser 6 Proz., Stickstoffsubstanz 15 Proz., Fett 5 Proz., lösliche Kohlehydrate 50 Proz., unlösliche Kohlehydrate 20 Proz., Holzfaser 0,5 Proz., Asche 2,5 Proz., P^2O^5 1 Proz.

Die Untersuchung der Kindermehle erstreckt sich auf die Ermittelung der Menge obiger Substanzen, wobei Wasser, Asche, Fett, Stickstoffsubstanz und Cellulose ebenso wie im Mehle (s. oben) bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure (mittels Ammoniummolybdat) dient die Asche. Zur Ermittelung der löslichen Kohlehydrate schüttele man 5 g Kindermehl mit 200 ccm heißem Wasser gleichmäßig an, lasse unter häufigem Umrühren zwei bis drei Stunden stehen, setze 50 ccm Alkohol von 90 Proz. zu, lasse absetzen, filtriere, dampfe 50 ccm des Filtrats (= 1 g Kindermehl) in einem gewogenen Schälchen zur Trockne ein und trockne den Rückstand bei 100 bis 105° bis zum konstanten Gewichte. Das Ausziehen der 5 g Kindermehl kann behufs Bestimmung der löslichen Kohlehydrate auch mit 250 ccm kaltem Wasser erfolgen, es ist jedoch dann der filtrierte Auszug vor dem Eindampfen noch durch Aufkochen und erneutes Filtrieren von gelösten Eiweißstoffen zu befreien. Bei genauen Bestimmungen ist der Trockenrückstand noch zu veraschen und die dabei verbleibenden Aschenbestandteile davon in Abzug zu bringen. Soll auch der meist sehr geringe Gehalt an Stickstoffsubstanz, welcher in den auf obige Weise bestimmten löslichen Kohlehydraten vorhanden ist, noch berücksichtigt werden, so bestimme man in 50 ccm obiger Filtrate den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl, multipliziere denselben mit 6,25 und bringe diesen Wert dann noch in Abzug. Gewöhnlich kann diese Stickstoffsubstanz vernachlässigt werden. Die unlöslichen Kohlehydrate pflegt man aus der Differenz zu bestimmen, nachdem die übrigen Bestandteile prozentisch ermittelt sind.

Eine genaue Bestimmung der Dextrine in den Kindermehlen oder in anderen Materialien ist bei der schwierigen Trennung derselben von anderen Kohlehydraten kaum möglich. Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungsmittel (Entwurf 1897) sollen zu diesem Zwecke 125 ccm obigen, die löslichen Kohlehydrate enthaltenden Auszuges oder ein etwa 2,5 g Trockensubstanz entsprechender Teil einer anderen, auf Dextrine und Zucker zu untersuchenden Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, die restierende sirupartige Masse in 10 oder 20 ccm warmen Wassers gelöst und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100 bzw. 200 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. versetzt werden. Nach dem Absetzen soll die fast klare alkoholische Lösung (Z) von dem Dextrin enthaltenen Niederschlage abfiltriert und letzterer (in der Schale) durch Verreiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen eines Gemisches aus 1 Vol. Wasser und 10 Vol. Alkohol von 95 Vol.-Proz. ausgewaschen werden. Der hierbei verbleibende dextrinhaltige Rückstand ist dann in wenig heißem Wasser zu lösen, die Lösung auf 10 ccm einzudampfen und von neuem mit 100 ccm Alkohol, wie oben angegeben, zu fällen und dieses Dextrin (D^I) nach dem Absetzen dann noch mit Alkohol auszuwaschen. In der gleichen Weise ist auch der erste alkoholische Auszug (Z), im Verein mit dem zum Auswaschen verwendeten Alkohol, nachdem der Alkohol durch Eindampfen verjagt ist, zur Abscheidung kleiner, in Lösung gegangener Dextrinmengen, nochmals mit Alkohol zu fällen (D^{II}). Der Verdampfungsrückstand ist zu diesem Zwecke in 10 ccm Wasser zu lösen und diese Lösung mit 100 ccm Alkohol zu versetzen.

Um in den dextrinhaltigen Ausscheidungen D^I und D^{II} das Dextrin selbst zu ermitteln, löst man dieselben in einer abgemessenen Menge Wasser, und zwar so, daß eine Lösung in einer Verdünnung von etwa 1 : 100 resultiert, fügt zu je 100 ccm derselben 10 ccm Salzsäure von 1,125 spez. Gew. und teilt die Mischung hierauf in drei gleiche Teile. Von diesen

Lösungen wird alsdann die eine eine Stunde, die andere zwei Stunden und die letzte drei Stunden am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt, jede derselben hierauf rasch abgekühlt und mit Natronlauge neutralisiert. Das Volum dieser Flüssigkeiten ist, nachdem es durch Zusatz von wenig Wasser abgerundet ist, zu notieren und ist alsdann in je 25 ccm derselben die Menge des gebildeten Traubenzuckers nach Allihn oder E. Wein (siehe Traubenzucker) zu bestimmen. Das höchste Resultat, welches hierbei unter Benutzung dieser drei Lösungen (eine, zwei und drei Stunden lang erhitzt) erzielt wird, ist als das richtige anzunehmen. Aus der auf diese Weise gefundenen Menge Traubenzucker ergibt sich die entsprechende Menge Dextrin durch Multiplikation mit 0,9 ($C^6H^{12}O^6 = C^5H^{10}O^5$). Letzterer Wert ist alsdann zu verdreifachen und unter Berücksichtigung des Volums der verwendeten Zuckerlösung für die Menge der zur Untersuchung benutzten Substanz (in obigem Falle für 2,5 g Kindermehl) in Anrechnung zu bringen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate (*Z*), welche die Zuckerarten des Untersuchungsmaterials enthalten, sind durch Abdampfen von Alkohol zu befreien, der Rückstand ist hierauf in Wasser zu lösen, die Lösung auf ein bestimmtes Volum zu bringen und zur Bestimmung bzw. Trennung der vorhandenen Zuckerarten zu verwenden.

Proteïnmehle existieren im Handel in zwei Arten, die 8 bis 9 Proz. Stickstoff enthalten: das Aleuronatmehl von Hundthausen, welches aus dem bei der Weizenstärkefabrikation nach Martin (s. S. 926) abfallenden Kleber gewonnen wird, und das Proteïnmehl von Nördlinger. Letzteres wird aus den Rückständen der Ölfabrikation (den Ölkuchen), die große Mengen von Proteïn und Kohlehydraten enthalten, dargestellt. Zur Entfernung der freien Fettsäuren extrahiert man die gepulverten Ölkuchen mit Alkohol, eventuell röstet man auch dieselben und laugt sie mit Wasser aus. Die noch vorhandenen Schalenteile werden mechanisch beim Mahlen entfernt. Als Endprodukt ergeben sich sehr stickstoff- und fettreiche Mehle, welche als Zusätze zu den gewöhnlichen Mehlen Verwendung finden.

Brot.

Als „Brot" bezeichnet man einen aus Mehl, Wasser und etwas Kochsalz bereiteten steifen Teig, welcher infolge der durch Sauerteigzusatz veranlaßten Kohlensäureentwickelung gelockert und hierauf durch genügendes Erhitzen gebacken ist. Der dem Brotteig zugesetzte Sauerteig (in Gärung übergegangener, mit Hefe versetzter, älterer Brotteig) enthält verschiedene Saccharomyces- und Bakterienarten. Die Saccharomyces-(Hefe-)arten spalten den Zucker des Mehles in Alkohol und Kohlensäureanhydrid, welches den Teig auflockert; die Bakterienarten, im Verein mit der im Sauerteig gebildeten Milchsäure usw. bedingen eine teilweise Lösung und Umwandlung des Klebers, sowie auch der Stärke. Bei dem Backprozeß wird der aufgegangene und geformte Teig einer Temperatur von 180 bis 280° ausgesetzt. Hierdurch verdampft ein Teil des Wassers, sowie die Hauptmenge des gebildeten Alkohols; die Eiweißstoffe werden koaguliert und die im Innern des Gebäckes befindliche Stärke wird verkleistert, sie quillt unter Bindung des Wassers auf, so daß der vorher weiche, klebrige Teig eine lockere, trockene Beschaffenheit annimmt. Die bereits durch die Gärung eingeleitete Lockerung des Teiges wird beim Backen durch die entweichende Kohlensäure usw. weiter gefördert. Gleichzeitig bildet sich eine durch Caramel mehr oder minder braun gefärbte, dextrinhaltige Rinde. 100 Tle. Mehl liefern etwa 130 Tle. Brot.

Prüfung des Brotes. Dasselbe sei schön gewölbt, die Rinde glatt und braun (nicht zu hell und nicht zu dunkel), nicht abrindig und nicht

wasserstreifig. Angeschnitten, zeige es einen angenehmen, nicht sauren Geruch. Es besitze lockere, elastische kleinporige Beschaffenheit, sei nicht bröcklig oder klebrig, zeige eine der Qualität entsprechende Farbe und ein richtiges Verhältnis von Rinde zur Krume.

Außer den obigen äußeren Merkmalen kommen noch folgende Punkte bei der Wertschätzung des Brotes in Frage: Wassergehalt. 50 bis 100 g Krume, aus der Mitte des Brotes entnommen, werden zerkleinert, gemischt und dann hiervon 5 bis 10 g bei 100 bis 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Feines Weizenbrot enthält 35 bis 36 Proz., gröberes Weizenbrot 40 Proz., Roggenbrot 40 bis 45 Proz., Pumpernickel 43 Proz., Kommißbrot 40 bis 43 Proz. Wasser. Asche ist im Weizenbrot 1 bis 1,2 Proz., im Roggenbrot 1 bis 1,5 Proz., im Pumpernickel und im Kommißbrot 1,5 Proz. enthalten.

Kleie (Rohcellulose) ist wie im Mehl zu bestimmen (aus Krume). Weizenbrot enthält 0,3 bis 0,4 Proz., Roggenbrot 0,5 Proz., Pumpernickel 1 Proz., Kommißbrot 1,5 Proz. Cellulose.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes (im wesentlichen von Milchsäure und Essigsäure herrührend) zerkleinere man 50 g Brotkrume, übergieße sie in einem Becherglase mit 200 ccm heißen Wassers, lasse bedeckt erkalten und alsdann die Mischung mehrere Stunden lang möglichst kühl stehen. Hierauf zerreibe man den Brotbrei fein in einem Porzellanmörser, füge 2 bis 3 ccm Phenolphtaleïnlösung (von 2 Proz.) zu und titriere unter Umrühren mit $^1/_{10}$- bzw. mit Normal-Kalilauge bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung. Jedes Cubikcentimeter Normal-Kalilauge, welches unter diesen Bedingungen zur Sättigung von 100 g frischer Brotkrume verbraucht wird, entspricht nach K. B. Lehmann einem Säuregrade. Nach demselben Autor ist Brot von 1 bis 2 Säuregraden als nicht sauer, von 2 bis 4 Säuregraden als schwach säuerlich, von 4 bis 7 Säuregraden als schwach sauer, von 7 bis 10 Säuregraden als kräftig sauer, von 10 bis 15 Säuregraden als stark sauer, von 15 bis 20 Säuregraden als äußerst stark sauer zu bezeichnen.

Fremde Mehle sind im Brot nur schwierig nachweisbar, man prüfe daher das verwendete Mehl (s. dort). Unkräuter machen sich häufig schon durch die Farbe des Brotes bemerkbar; sonst prüfe man den Rückstand von der Cellulosebestimmung mikroskopisch (s. Mehl). Über den Nachweis von anorganischen Stoffen, Alaun-, Zink-, Kupfersulfat siehe Mehl, über den Nachweis von Mutterkorn, Melampyrum siehe dort.

Teigwaren (Nudeln, Maccaroni usw.) werden aus kleberreichem Weizengrieß oder auch aus Weizenmehl durch Anrühren und Kochen mit Wasser und Formen des hierdurch erhaltenen Teiges durch Maschinen hergestellt. Für die Beurteilung der Teigwaren kommen ähnliche Gesichtspunkte in Betracht, wie bei dem Mehl und dem Brot.

Werden 30 g zermahlener Teigwaren mit 50 ccm Alkohol von 25 Proz. sechs Stunden lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, so erscheine der Alkohol nicht gefärbt. Zugesetzte Farbstoffe werden hierdurch zum Teil gelöst, während der naturelle Farbstoff des Weizengrießes und der Eidotter nicht gelöst wird (K. Dannenberg).

Über den Nachweis des Eidottergehaltes siehe Luteïn, über dessen Bestimmung s. S. 707.

Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige Kohlehydrate der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen

zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisierte Struktur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das Inulin, das Lichenin, das Glycogen, das Paramylum usw.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + x\,H^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Teilen vieler Kompositen; besonders reich sind daran die mehrjährigen Wurzeln von *Inula helenium*, *Taraxacum officinale*, *Carlina acaulis*, *Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten usw., namentlich im Herbst. Auch in dem fleischigen Stamme der Cacalia- und Kleiniaarten, in dem Stamme von Muschia, in den Stengeln von *Selliera radicans* (Kraus), sowie in der von *Eucalyptus dumosa* stammenden Lerp-Manna (Anderson) ist Inulin in beträchtlicher Menge enthalten. Das Inulin ist in den lebenden Pflanzen nur im gelösten Zustande vorhanden (im Zellsaft), erst beim Trocken der Pflanzenteile scheidet es sich als feinkörniges Pulver oder als unregelmäßig eckige und glasige Massen, aus Alkohol oder Glycerin auch in Form von Sphärokristallen ab.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmäßigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfließenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmählich das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesamte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiß durch Colieren und stellt alsdann die Lösung einige Tage beiseite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt oder sie in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Auftauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heißem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtrieren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiß ausscheidet; letzteres ist schließlich mit Alkohol auszuwaschen (Kiliani).

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium* direkt mit Wasser, unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weißes, stärkeähnliches, aus mikroskopischen Kugeln (doppelt brechenden Sphärokristallen) bestehendes Pulver oder eine hornartige, mattweiße Masse ohne Geruch und Geschmack. Im lufttrockenen Zustande enthält es 10 bis 11 Proz. Wasser. Bei 100° getrocknet, besitzt es nach Kiliani die Zusammensetzung $6\,(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (0,02 : 100), leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Äther vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links: $[\alpha]_D = -36{,}57^0$ (Lescoeur, Morelle). Die heiße wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure. Fehlingsche Kupferlösung wird nicht durch Inulin reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Inulin schon bei niedriger Temperatur unter Bildung von Inulinsulfosäure geschwärzt. Beim Erhitzen auf 165°, beim Erhitzen mit Glycerin, sowie beim

Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Inulin, ähnlich wie die Stärke, dextrinartige, linksdrehende Produkte: Pyroinulin, Metinulin, Lävinulin, Inulinoid. Als Endprodukt der Hydrolyse resultiert Lävulose. Das Inulinoid soll nach Popp auch in den unreifen Dahlia- und Helianthusknollen vorkommen.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brot für Diabetiker.

Nach Tanret finden sich in den Dahlia- und Topinamburknollen, sowie in der Inulawurzel und in der Sonnenblume neben Inulin noch drei demselben nahestehende Kohlehydrate, das Pseudoinulin, das Helianthenin und das Inulenin, welche sich durch die schwächere Linksdrehung, durch die leichtere Löslichkeit und durch ihre Baryumverbindungen vom Inulin unterscheiden. Das Pseudoinulin: $16\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (bei 130°), ist in der Form und dem Verhalten dem Inulin äußerst ähnlich, dasselbe löst sich jedoch bei 12° in 90 Tln. Wasser. Das Inulenin: $5\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (bei 120°), bildet feine Nadeln, die in kaltem Barytwasser löslich sind. Das Helianthenin: $4\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (bei 120°), bildet mikroskopische Nadeln, die sich in 1 Tl. Wasser lösen.

Irisin (Phleïn) findet sich in einer Menge von mehreren Prozenten in den im Februar und März gesammelten Rhizomen von *Iris Pseudacorus* (Wallach). Es wird aus dem wässerigen, durch Bleiessig und hierauf durch H^2S gefällten Auszuge durch Alkohol abgeschieden. Weißes, stärkeähnliches Pulver, welches mit wenig kaltem Wasser einen kleisterähnlichen Brei bildet, der sich jedoch bei gelindem Erwärmen klar auflöst. 100 Tle. der kalten wässerigen Lösung enthalten 3,26 Tle. wasserfreien Irisins. Die Lösung ist stark linksdrehend. Für eine Lösung von 2 Proz. bei 22° ist $[\alpha]_D = -49{,}9°$. Jodlösung ruft keine Färbung hervor. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt Fruchtzucker. Bei 100° getrocknet hat das Irisin die Formel $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$. Unter dem Mikroskop erscheint es in kleinen Kugeln, die sich jedoch von denen des Inulins durch die Form und Größe, sowie meist auch durch das Fehlen der Doppelbrechung unterscheiden.

Mit dem Irisin scheinen identisch zu sein die Kohlehydrate von *Phleum pratense, Baldingera arundinacea, Dracaena australis* (Eckstrand, Johanson), sowie vielleicht auch das Triticin der Wurzel von *Triticum repens* (H. Müller). Diese Kohlehydrate entsprechen, bei 100° getrocknet, ebenfalls der Formel $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$; sie sind linksdrehend und liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Fruchtzucker. Ähnliches gilt von dem Graminin der Rhizome von *Trisetum alpestre. Agrostis, Calamagrostis, Festuca* und *Avena* (Eckstrand, Johanson), sowie von dem Sinistrin oder Scillin der weißen und roten Meerzwiebel, *Urginea Scilla*, sowie vieler Liliaceen (Schmiedeberg).

Als tierisches Sinistrin: $4\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, wird ein in Wasser lösliches, linksdrehendes Kohlehydrat bezeichnet, welches aus der Eiweißdrüse der Weinbergschnecke dargestellt werden kann (Hammarsten).

Lävulin, bei 110° getrocknet: $(C^6H^{10}O^5)^n$, Synanthrose, Synanthrin, findet sich in der Eichenrinde, sowie neben Inulin in den Knollen von *Dahlia variabilis* und *Helianthus tuberosus*. Dasselbe bildet eine lockere, amorphe, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche, optisch inaktive Masse. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich. Es reduziert Fehlingsche Kupferlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Trauben- und Fruchtzucker über (Popp, Tollens u. a.).

β-Lävulin: $2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (bei 100°), Secalose, ist ein dem Lävulin ähnliches, jedoch in kleinen Prismen kristallisierendes Kohlehydrat,

welches sich in den Roggenhalmen vor der Samenbildung findet. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Fruchtzucker über (E. Schulze).

Lävosin: $C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (Cerosin), ist von Tanret ein dem Lävulin ähnliches, jedoch linksdrehendes, amorphes Kohlehydrat benannt, welches in dem Weizen und anderen Getreidearten vorkommen soll. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Fruchtzucker und ein schwach rechtsdrehender Zucker.

α-Amylan und β-Amylan: $(C^6H^{10}O^5)^n$, sind inulin- bzw. gummiähnliche Stoffe, welche in geringer Menge im Weizen, Roggen und in der Gerste vorkommen. Linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Traubenzucker (O'Sullivan).

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor (Knop, Schnedermann u. a.). Zur Darstellung des Lichenins extrahiert man zerkleinertes isländisches Moos nacheinander mit Alkohol, Äther, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, oder läßt es zunächst 12 Stunden lang mit kalter Kaliumcarbonatlösung von 1 bis 2 Proz. stehen, wäscht es dann durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus und kocht schließlich das auf die eine oder die andere Weise gereinigte isländische Moos mit Wasser aus. Der heiße kolierte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Ausfrierenlassen oder beim Austrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Die Reinigung desselben geschieht durch wiederholtes Lösen in heißem Wasser und Ausfrierenlassen der heiß filtrierten Lösung. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heißem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in Traubenzucker (nach Escombe in Galactose?) über. Das Lichenin ist optisch inaktiv. Frisch bereitet, löst es sich leicht in starker Salzsäure.

Neben Lichenin kommt nach Errera, Hoenig und Schubert in dem isländischen Moose noch ein zweites Kohlehydrat, das Isolichenin oder die Licheninstärke oder Flechtenstärke, vor, welches die Eigenschaften einer löslichen Modifikation der gewöhnlichen Stärke zeigt. Das Isolichenin wird aus der wässerigen Mutterlauge des Lichenins durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol erhalten. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol kann es gereinigt werden. Amorphe, in Wasser lösliche Masse, die durch Jod blau gefärbt, durch Eisessig nicht verändert wird. Rechtsdrehend.

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in allen tierischen, entwickelungsfähigen Zellen, in der frischen Leber, im lebenden, ruhenden Muskel, im Lungengewebe des Säugetierembryos, im Blute, im Eiter, im Pferdefleisch, in den Austern und anderen Mollusken und Crustaceen (Bernard, Hensen, Nasse, M'Donnel, Bizio, E. Külz u. a.). Nach Errera kommt Glycogen auch in der Hefe und in vielen Pilzen vor. Nach dem Tode verschwindet es allmählich, indem es in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose übergeht. Zur Darstellung des Glycogens wird die Leber eines unmittelbar vorher getöteten Tieres in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser, am besten unter Druck, ausgekocht. Den kolierten, rasch abgekühlten Auszug versetzt man abwechselnd mit Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung und Salzsäure, solange noch ein Niederschlag von stickstoffhaltigen Beimengungen entsteht, und fügt dann zu dem Filtrat so viel Alkohol, daß eine starke Abscheidung von Glycogen erfolgt. Nach längerem Absetzen wird das ausgeschiedene Glycogen gesammelt, zunächst mit Alkohol

von 60 Proz., dann mit Alkohol von 95 Proz. und schließlich mit Äther ausgewaschen.

Die Extraktion des Glycogens aus der Leber usw. wird durch Zusatz von etwas Kalilauge erleichtert. Im letzteren Falle ist der Auszug vor der weiteren Behandlung mit Salzsäure zu neutralisieren.

Das Glycogen ist ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Aus 1 proz. wässeriger Lösung wird reines, aschefreies Glycogen durch Alkohol nicht gefällt, wohl aber salz- oder aschehaltiges. Durch Barytwasser, Bleiessig, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure wird das Glycogen gefällt. Gegen starke Kalilauge ist es sehr beständig. Fehlingsche Kupferlösung wird nicht reduziert; Jodlösung färbt es burgunderrot. Verdünnte Säuren führen es sehr leicht in Traubenzucker über. Bei der Einwirkung von Parotisspeichel des Menschen geht das Leberglycogen in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose über, das gleiche ist der Fall bei dem Muskelglycogen, wenn geringe Mengen von Parotisspeichel angewendet werden. Größere Mengen von Parotisspeichel erzeugen aus Muskelglycogen nur Traubenzucker und Maltose. Rindspankreas führt Leber- und Muskelglycogen in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose über. Aus den Einwirkungsprodukten der Diastase auf Muskelglycogen lassen sich Traubenzucker und Isomaltose isolieren. Durch Blut wird Glycogen in Achroodextrin verwandelt. Das bei 100° getrocknete Glycogen entspricht der Formel $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$. Dasselbe ist rechtsdrehend: nach E. Külz $[\alpha]_j = +211°$; nach Huppert $[\alpha]_D = +196{,}63°$. Die Glycogene pflanzlichen und tierischen Ursprungs zeigen nach den vorliegenden Angaben nur geringe Verschiedenheiten.

Über die Trennung des Glycogens von der Stärke s. S. 926.

Das relativ reichliche Vorkommen von Glycogen im Pferdefleisch (über 1 Proz.) ist von Bräutigam und Edelmann, sowie von anderen zum Nachweis von Pferdefleisch in Fleischgemischen empfohlen. Da jedoch gelegentlich auch andere Fleischsorten, wenn auch nur kleine Mengen von Glycogen enthalten, so dürfte eine qualitative Prüfung auf Glycogen zur Identifizierung von Pferdefleisch häufig unzureichend sein. Auch die weit wichtigere quantitative Bestimmung des Glycogens wird durch den Umstand sehr erschwert, häufig sogar unausführbar gemacht, daß in geräucherten Dauerwürsten das Glycogen im wesentlichen bereits in Traubenzucker verwandelt ist. In letzterem Falle würde nur eine Traubenzuckerbestimmung in dem wässerigen Auszuge der fraglichen Wurst in Betracht kommen, bei der ein Gehalt über 1 Proz. zu beanstanden sein dürfte. Auch die Gegenwart von viel Pfeffer, sowie von Stärke macht die Glycogenbestimmung unsicher.

Um das Glycogen in Fleischwaren zu bestimmen, werden 50 g von anhaftendem Fett möglichst befreiten, zerkleinerten Fleisches in einem Becherglase von etwa 400 ccm Inhalt mit 150 ccm alkoholischer Kalilauge (80 g KOH : 1 Liter Alkohol von 90 Vol.-Proz.) übergossen und, bedeckt mit einem Uhrglase, unter zeitweiligem Umrühren bis zur Lösung der Fleischfaser auf dem Wasserbade erwärmt. Die heiße Flüssigkeit wird alsdann mit 100 ccm Alkohol von 50 Proz. verdünnt und das ausgeschiedene Rohglycogen durch eine Filtrierplatte (s. I. anorg. Tl., S. 36) abfiltriert. Der Rückstand wird hierauf mit etwa 30 ccm auf 50° erwärmter alkoholischer Kalilauge und alsdann mit kaltem Alkohol von 90 Proz. so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr getrübt wird. Der Rückstand wird hierauf in einen 110 ccm-Kolben gebracht und mit 50 ccm wässeriger Normal-Kalilauge $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird

die Lösung mit konzentrierter Essigsäure angesäuert, mit Wasser zu 110 ccm aufgefüllt und filtriert. Zu 100 ccm des Filtrats fügt man alsdann 150 ccm absoluten Alkohol, läßt das Gemisch 12 Stunden lang stehen, sammelt das ausgeschiedene Glycogen auf einem gewogenen Filter und wäscht es mit Alkohol von 70 Proz. so lange aus, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterläßt. Das hierauf noch mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschene Glycogen wird zunächst bei 40° und schließlich bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Prozentgehalt des Fleisches an Glycogen ergibt sich, nach Abzug des noch zu ermittelnden Aschengehaltes, durch Multiplikation der gefundenen Glycogenmenge mit 2,2 (Polenske).

Nach den Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschaugesetz vom 1. April 1908 soll der Nachweis von Pferdefleisch sicherer auf biologischem Wege geführt werden. Dieses, im wesentlichen von Uhlenhuth ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Fällbarkeit von Eiweißstoffen durch die sogenannten Präzipitine. Es sind dies Stoffe, welche sich im Blutserum lebender Tiere, besonders der Kaninchen, nach Zufuhr fremdartiger Eiweißsubstanzen bilden und dann die Fähigkeit besitzen, gerade diejenigen Eiweißstoffe zu fällen, die dem Tierkörper (Kaninchen) einverleibt wurden. Das Blutserum eines mit defibriniertem Pferdeblut vorbehandelten Kaninchens erzeugt daher nur in einem wässerigen Auszuge von Pferdefleisch einen Niederschlag, dagegen nicht in dem von Schweinefleisch usw. Die Details dieses unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit sterilisierten Flüssigkeiten auszuführenden Verfahrens sind in jenen Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz enthalten. Die Ausführung dieser Prüfung dürfte kaum die Aufgabe des Apothekers oder Chemikers sein.

Auch die gelbe Farbe des Pferdefettes, sowie die hohe Jodzahl desselben (s. S. 687) werden zur Kennzeichnung des Pferdefleisches verwendet.

Dem Glycogen nahestehend sind das Paraglycogen des Entoplasmas der Gregarinen (Bütschli) und das Achrooglycogen der Weinbergschnecke (Landwehr).

Paraamylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis* (Gottlieb). Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf. Von Diastase und von kochenden verdünnten Mineralsäuren wird es nicht verändert. Kochende starke Salzsäure bildet einen gärungsfähigen Zucker.

Als pflanzliches Amyloid wird ein der Hemicellulose nahestehendes Kohlehydrat bezeichnet, welches in den Samen von *Tropaeolum majus*, *Paeonia officinalis*, *Impatiens balsamina* usw. vorkommt (Winterstein). Amorphe, in kaltem Wasser unlösliche Masse, die sich in heißem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst, welche durch Jod blau gefärbt wird. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Galactose, Xylose und wenig Traubenzucker über.

c) Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer, chemisch wenig charakterisierter Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder darin zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefaßten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und die Dextrine oder Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreich vorkommenden Gummiarten dreht den polarisierten Lichtstrahl meist nach links, während die der künstlich aus Stärke dargestellten Dextrine denselben stark nach rechts ablenkt. Basisch-Bleiacetat fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Dextrins. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Pflanzengummi, neben einer Pentose (Arabinose, Xylose), meist Galactose, das Dextrin dagegen nur Traubenzucker.

1. Pflanzengummi.

In Ermangelung einer wissenschaftlichen Gruppierung teilt man die Pflanzengummi nach ihrem Verhalten gegen Wasser ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreich vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus amorphen, durchscheinenden Absonderungsprodukten älterer, bisweilen kranker oder verwundeter, parenchymatischer Gewebe. Die Hauptmasse derselben besteht aus Zellsubstanz, welche durch sogenannte „Gummase“ umgewandelt ist. Nach Wiesner entstehen die Pflanzengummi durch Umwandlung von Cellulose durch ein eigentümliches, diastatisches Ferment. Reinitzer und andere stellen dies jedoch in Abrede. Nach der Natur ihrer Spaltungsprodukte handelt es sich bei den Gummiarten und Pflanzenschleimen nicht um einheitliche Stoffe, sondern um Gemische von Kohlehydraten mit Pentosanen (s. S. 309) und anderen pflanzlichen Produkten. Meist bestehen dieselben aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Einzelbestandteile, aus denen sie erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Die meisten Gummiarten enthalten kleine Mengen von oxydierend wirkenden Enzymen, Oxydasen, ihre Lösung färbt daher alkoholische Guajac-Harzlösung nach kürzerer oder längerer Zeit blau. Noch rascher und intensiver tritt eine Blaufärbung ein auf Zusatz von etwas alkoholischer Benzidinlösung und weniger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. Durch Trocknen bei 120° werden diese Enzyme unwirksam gemacht.

Arabisches Gummi.

Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten, besonders der im oberen Nilgebiete vorkommenden *Acacia Senegal*. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige,

rundliche, amorphe Massen mit muscheligem, glasglänzendem Bruch. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagierenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol, Glycerin und in Äther ist es unlöslich. Im lufttrockenen Zustande besitzt das arabische Gummi das spez. Gew. 1,487. Bei 100° verliert es etwa 14 Proz. an Gewicht, nimmt jedoch das verlorene Wasser beim Liegen an der Luft sehr bald wieder auf.

Das arabische Gummi besteht der Hauptmenge nach aus den sauren Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen eines als Arabin oder Arabinsäure bezeichneten Kohlehydrats. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proz. betragender, aus Calcium-, Magnesium- und Kaliumcarbonat bestehender Aschenrückstand.

Um das Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die konzentrierte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure und erneutes Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das aus Gummi arabicum dargestellte Arabin bildet eine weiße, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2\,H^2O$, bei 100° getrocknet $C^6H^{10}O^5 + {}^1/_2\,H^2O$ oder $C^{12}H^{22}O^{11}$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallertartig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst sich auch das getrocknete Arabin leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso die Gummiarabicumlösung dreht den polarisierten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach links, jedoch scheinen in beiden Produkten auch wechselnde Mengen einer rechtsdrehenden Modifikation enthalten zu sein. Die verschiedenen Sorten des Gummi arabicum und des daraus dargestellten Arabins, welche als Gemische von Links- und Rechts-Arabin anzusehen sind, zeigen infolgedessen ein verschieden starkes Drehungsvermögen.

Das Arabin rötet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Gummi arabicum in Galactose: $C^6H^{12}O^6$, in Arabinose oder Gummizucker: $C^5H^{10}O^5$, sowie in andere Stoffe: Gummisäuren, in wechselnden Mengenverhältnissen übergeführt. Nach diesen hydrolytischen Spaltungsprodukten zu urteilen, kann das Gummi arabicum keine einheitliche Substanz sein, sondern dürfte als ein wechselndes Gemisch verschiedenartiger Stoffe anzusprechen sein. Ähnliches scheint auch bei dem nach obigen Angaben daraus dargestellten Arabin der Fall zu sein. Durch Salpetersäure wird das Gummi arabicum zum Teil zu Schleimsäure oxydiert; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die am stärksten linksdrehenden Sorten liefern die meiste Schleimsäure. Fehlingsche Kupferlösung wird durch Arabin nicht reduziert. Bleiacetat fällt Gummiarabicumlösung nicht, wohl aber Bleiessig. Eisenchloridlösung und Boraxlösung bilden damit eine steife Gallerte. Jodlösung ruft nur Gelb- oder Braunfärbung hervor.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, froschlaichartige sauer reagierende Masse, die sich auch

im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Übergießen von konzentrierter Gummilösung mit konzentrierter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung läßt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Öl- und Harzemulsionen usw.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergibt sich zur Genüge durch das Äußere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volum Fehlingscher Kupferlösung (s. Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rotem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringem Maße reduzierend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaktion mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi (Cerasin). Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen usw. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem im Wasser löslichen Calciumsalz des Arabins und dem darin nur aufquellenden des Metarabins mit Pentosan und anderen Stoffen. Die Salze des Arabins und Metarabins können durch kaltes Wasser voneinander getrennt werden. Beim Erwärmen mit Ätzalkalilösung oder mit der Lösung von ätzenden alkalischen Erden löst sich das Kirschgummi auf, infolge der hierdurch eintretenden Umwandlung des Metarabins in Arabin. Auch in salzsäure- und schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Kirschgummi löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Galactose und Arabinose über. Die Menge der aus Kirschgummi erhältlichen Arabinose ist viel größer (bis zu 50 Proz.) als die, welche aus Gummi arabicum erhalten wird.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches linksdrehendes Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Pararabin oder Metapectinsäure genannt —.

Aus diesem linksdrehenden Rübengummi läßt sich leicht reines Links-Arabin gewinnen. Zur Darstellung desselben werden abgepreßte, zerkleinerte Rüben zunächst wiederholt mit Alkohol maceriert, der Rückstand dann ausgepreßt, einige Zeit mit Wasser gekocht, mit Ätzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade, zur Überführung des Metarabins in Arabin, erwärmt. Aus der filtrierten Lösung wird der Kalk durch CO^2 gefällt, die Flüssigkeit dann eingedampft, filtriert und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Alkohol gefällt. Das hierdurch ausgeschiedene Links-Arabin ist schließlich durch wiederholtes Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol zu reinigen (Scheibler). Das Links-Arabin gleicht in seinen Eigenschaften im wesentlichen dem aus Gummi arabicum dargestellten Arabin.

Rechts-Arabin läßt sich aus Sennarygummi, Geddagummi und aus anderen rechtsdrehenden Gummiarabicumsorten, wie S. 949 angegeben, darstellen.

Tragantgummi (Tragantin). Das Tragantgummi besteht aus den an der Luft erhärteten, durch Umwandlung des Mark- und Markstrahlengewebes entstandenen Ausschwitzungen verschiedener, in Kleinasien, Persien, Griechenland usw. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Tragants ist eine verschiedene — hornartige, blätterige oder wurmförmige Stücke —. Der Tragant enthält nach den älteren Angaben die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proz. Arabin (in Wasser löslicher Teil) und von etwa 60 bis 70 Proz. Tragantin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender, aus Pentosanen bestehender Teil). Außer diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Nach Hilger und Dreyfus enthält der Tragant kein Arabin, sondern neben anderen Bestandteilen unlösliches Bassorin: $(C^{11}H^{20}O^{10})^n$.

Bei der Hydrolyse liefert der Tragant, neben kleinen Mengen von Traubenzucker und Galactose, große Mengen von Pentosen, und zwar, je nach der Handelssorte, Arabinose, Xylose und Fucose (Tollens, Widtsoë). Der Tragant enthält keine Oxydase (s. S. 948). Derselbe kann daher mit Guajac-Harz- oder Benzidinlösung (s. S. 948) auf andere naturelle Gummiarten geprüft werden.

Der Tragant dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle usw.

Dem Tragant sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Tragantin ähnlichen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man chemisch wenig charakterisierte Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und infolgedessen bewirken, daß die betreffenden Pflanzenteile beim Übergießen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einesteils zur Cellulose, anderenteils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen), im Agar-Agar, einer in China aus Seealgen und Tangen (*Gigartina spinosa*, *Gelidium corneum* usw.) bereiteten Pflanzengallerte: Gelose usw. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Pflanzenschleime, je nach der Natur derselben, neben kleinen Mengen von Pentosen, verschiedene Hexosen: Galactose, Glucose, Mannose. Caragheen- und Agar-Agarschleim liefern hierbei besonders Galactose; Salepschleim Rechts-Mannose; Quittenschleim Glucose und Xylose; das japanische Nori von *Porphyra laciniata* Galactose, Glucose, Mannose und Fucose.

Diacellulose wird von A. Schmidt und H. Lohrisch als ein aus Agar-Agar hergestelltes Galactanpräparat für Diabetiker arzneilich empfohlen. Dasselbe ist ein hellgelbes, trockenes Pulver von neutraler Reaktion, welches sich sehr leicht in Wasser zu einer braunen klebrigen Flüssigkeit löst, die etwas nach Malz riecht und schmeckt. Bei der Hydrolyse mit kochender Salzsäure von 2 Proz. werden 67,8 Proz. der Trockensubstanz fast ausschließlich in Galactose verwandelt. Ob hierbei auch noch eine Pentose gebildet wird, ist nicht bekannt.

Zu den Gummiarten bzw. den Pflanzenschleimen stehen noch verschiedene andere, besonders im Pflanzenreich vorkommende, bisher jedoch nur wenig charakterisierte Stoffe in Beziehung, z. B. das rechtsdrehende **α-Galactan** (α-Galactin) der Samen der Leguminosen (Lupinen-, Luzernesamen), bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose liefernd (E. Schulze); das linksdrehende **Holzgummi** (Xylan) der Laubhölzer (nach Tollens $C^5H^8O^4$ bzw. $C^6H^{10}O^5$), bei der Hydrolyse Xylose liefernd; das rechtsdrehende **Weingummi** des Weines (Pasteur, Béchamp, Neubauer); das linksdrehende **Lävulan** der Rübenzuckermelasse, bei der Hydrolyse Fruchtzucker liefernd (v. Lippmann); das rechtsdrehende **Gärungsgummi** (Dextran, Viskose) der unreifen Zuckerrüben und der schleimigen Gärung, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefernd (Scheibler, Brüning, Béchamp); das **Paradextran** des *Boletus edulis*, das **Paraisodextran** des *Polyporus betulinus*, die **Pachymose** der *Pachyma pinctorum* und *P. Cocos*, Kohlehydrate, die sämtlich bei der Hydrolyse Traubenzucker liefern (Winterstein); das schwach rechtsdrehende **Tiergummi** der Speicheldrüsen, der Schleimgewebe, der Pankreasdrüse usw. (Landwehr), dessen Existenz jedoch nach Folin u. a. sehr zweifelhaft ist, da dasselbe stickstoffhaltig ist und bei der Hydrolyse Glucosamin liefert; das **Everniin** der Flechte *Evernia prunastri*, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefernd (Stude); das **γ-Galactan**, welches sich in der Zuckerrübe in unlöslicher Form vorfindet, beim Erwärmen mit Kalkmilch jedoch in eine lösliche, rechtsdrehende Modifikation übergeht, bei der Hydrolyse Galactose liefernd (v. Lippmann); das rechtsdrehende **Hefegummi** der Preßhefe, bei der Hydrolyse Traubenzucker und Mannose liefernd (Hessenland u. a.); die in Kalilauge lösliche **Fongose** verschiedener Pilze, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefernd (Tanret), und manche andere.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisierter, stickstofffreier, im Pflanzenreich weit verbreiteter Membransubstanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen einesteils zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, anderenteils zu den Pentosanen, sowie den Oxy- und Hemicellulosen in Beziehung; ihre Kenntnis ist jedoch bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprozeß, durch Kochen mit Wasser, durch Fermente (besonders durch die im Safte der Mohrrüben und Runkelrüben enthaltene Pectase), durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisierten Umwandlungsprodukte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure (nach Tollens Acidcellulose, s. S. 904), die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Teil in Wasser löslich, zum Teil quellen sie nur darin auf oder es gelatinieren die erzielten Lösungen beim Erkalten bzw. auf Zusatz von Alkohol. Die als Endprodukt dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein. Durch Pectinase, ein in dem Malzextrakt enthaltenes Enzym, sollen die Pectinstoffe nach Bourquelot und Hérissey in reduzierend wirkende Zuckerarten verwandelt werden. Einige Pectinstoffe liefern bei der Hydrolyse durch verdünnte Schwefelsäure Arabinose, sowie bei der Einwirkung von Salpetersäure Schleimsäure.

2. Dextrine.

Stärkegummi.

Als Dextrin oder Stärkegummi bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenprodukte bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker entstehen und bei weiterer Inversion daher in letzteren übergehen. Die Überführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (siehe Stärke) erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200°, durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endprodukt dieser Einwirkungen resultiert Traubenzucker bzw. Maltose und Isomaltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenprodukte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmählich ineinander übergehenden Modifikationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung und gegen Fehlingsche Kupferlösung voneinander unterscheiden. Die Kenntnis der Dextrine ist zurzeit immer noch eine lückenhafte. Als erstes Umwandlungsprodukt der Stärke tritt wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 920) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 922) — von diesen wird ersteres durch Jod blau, letzteres rotbraun gefärbt —, als weitere das durch Jod rotbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (?) (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsprodukte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (?) (γ-Dextrin), die Maltose und Isomaltose bzw. der Traubenzucker aufzufassen.

Künstlich soll Dextrin erzeugt werden durch Lösen von 1 Tl. wasserfreien Traubenzuckers in $1^1/_2$ Tln. konzentrierter Schwefelsäure, Versetzen der Lösung mit 40 Tln. absoluten Alkohols und Stehenlassen des Filtrats (A. Meyer, Musculus), sowie durch Destillation von Traubenzucker mit der achtfachen Menge Salzsäure von 1,026 spez. Gew. im Vakuum. Der im letzteren Falle verbleibende Rückstand soll die Eigenschaften des Achroodextrins zeigen (Grimaux, Lefèvre).

Dextrinähnliche Körper entstehen durch „Reversion“ auch, wenn konzentrierte Traubenzucker- und Fruchtzuckerlösungen mit wenig Salzsäure im Wasserbade eine halbe bis eine Stunde lang erhitzt werden (Wohl).

Das Amylodextrin, dessen spezifisches Drehungsvermögen nach Lintner und Düll $[\alpha]_D = +196^0$, nach A. Meyer $[\alpha]_D = +193{,}4^0$ beträgt, wirkt schwach reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung ein (s. S. 922); das Erythrodextrin ($[\alpha]_D = +196^0$) wirkt ebenfalls schwach reduzierend auf heiße Fehlingsche Kupferlösung; das Achroodextrin ($[\alpha]_D = +196^0$), welches in verschiedenen Modifikationen existieren soll, besitzt zum Unterschiede von Amylo- und Erythrodextrin einen schwach süßen Geschmack und reduziert heiße Fehlingsche Kupferlösung stärker als Erythrodextrin, jedoch viel schwächer als Traubenzucker; Erythrodextrin ist nach A. Meyer und Musculus nur ein Gemisch von löslicher Stärke mit Achroo-

dextrin; Maltodextrin besteht nach Lintner aus einem Gemisch von anderen Dextrinen mit Isomaltose (s. S. 923 u. 924).

Moreau gelang es 1904, Erythrodextrin und Achroodextrin darzustellen, welches auf Fehlingsche Kupferlösung nicht reduzierend einwirkte, so daß es den Anschein gewinnt, als ob das sonst beobachtete Reduktionsvermögen nur auf eine Beimengung von Maltose bzw. Traubenzucker zurückzuführen ist. Es bedürfen daher die Beobachtungen von Scheibler und Mittelmeier, daß das Dextrin mit Phenylhydrazin ein weißes Phenylhydrazid, sowie durch Oxydation mit Brom eine Säure: Dextrinsäure, und durch Reduktion mit Natriumamalgam einen Alkohol: Dextrit, liefern soll, noch der Bestätigung.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.

Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zunächst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Ob das Dextrin sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harn der Diabetiker und im Pferdefleisch findet, ebenso ob dasselbe im Pflanzenreich vorkommt, ist bisher nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitzt man fein gepulverte, zuvor getrocknete Weizenstärke in einer mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 200°. Das Erhitzen geschieht entweder im Ölbade oder durch hochgespannten, in dem die Trommel umgebenden Mantel zirkulierenden Dampf, oder endlich durch mäßiges direktes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsprodukte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Tle. Stärke werden mit 300 Tln. Wasser und 2 Tln. Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80°, 2 bis $4^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt.

c) Durch Einwirkung von Diastase. 5 Tle. Gerstenmalz werden mit 400 Tln. Wasser auf 65 bis 70° erwärmt und dann nach und nach 100 Tle. Stärke eingetragen. Sobald die Stärke verflüssigt ist, wird die Masse aufgekocht, filtriert und mit Alkohol gefällt (s. e), oder direkt eingedampft.

d) Offizinelles Dextrin (*Pharm. germ. Ed. I.*). 150 Tle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Tln. kristallisierter Oxalsäure in 750 Tln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefäß unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne daß dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Überschuß an Jodlösung zuzufügen.

Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein verteiltes Calciumcarbonat zu, daß die freie Säure neutralisiert wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrierte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mäßiger Wärme getrocknet.

e) Reines Dextrin. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schließlich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° zum Teil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblichbraunes Pulver, das durch Säuren bereitete fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruch oder ein weißes, im Äußeren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagierenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süßlichem Geschmack. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Äther ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker, Diastase in Maltose über. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrinlösung aufgenommen, ohne daß eine Färbung eintritt; in etwas größerer Menge bewirkt es je nach der Natur des betreffenden Dextrins (s. oben) entweder keine, oder nur eine gelbliche bis rötliche Färbung. Beim Erhitzen mit Brom bildet sich zunächst die sirupartige, mit der Gluconsäure (s. S. 564) identische Dextronsäure: $C^6H^{12}O^7$; bei weiterer Einwirkung entstehen Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure. Essigsäureanhydrid verwandelt bei 150° das Dextrin in das in Wasser unlösliche Triacetyldextrin: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$.

Fehlingsche Kupferlösung ist in der Kälte ohne Einwirkung auf reines Dextrin, beim Erwärmen im Wasserbade findet eine Reduktion statt (s. oben). Eine mit 1 Proz. freier Essigsäure versetzte Lösung von Kupferacetat (1 : 15) — Barfoeds Reagens — wird auch in der Wärme nicht durch reines Dextrin reduziert (Unterschied vom Traubenzucker).

Bleiessig und Bleizucker fällen Dextrinlösung nur auf Zusatz von Ammoniak (Unterschied vom Pflanzengummi). Durch wässerige und alkoholische Lösung von Barythydrat, sowie durch Kalkwasser wird Dextrinlösung gefällt. Zinnchlorür verursacht ebenfalls eine Fällung, nicht dagegen Eisenchlorid, Gerbsäure und Borax. Die reinen (isomaltosefreien) eigentlichen Dextrine werden nach Lintner durch *Saccharomyces cerevisiae* nicht vergoren.

Anwendung. Das Dextrin findet wegen seiner klebenden und verdickenden Eigenschaften häufig Anwendung an Stelle von Gummi arabicum, so z. B. zum Leimen von Papier, zur Appretur und zum Steifen von Geweben, als Klebemittel usw. In der Pharmazie diente es früher zur Bereitung der trockenen Extrakte, in der Chirurgie zur Herstellung fester Verbände.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauch bestimmte Dextrin bilde eine geruchlose, gelbliche, dem arabischen Gummi ähnliche Masse oder ein

weißliches, trockenes, geruchloses Pulver, welches bei längerem Liegen an der Luft nicht feucht wird. In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse es sich vollständig auf zu einer schleimigen, neutral reagierenden Flüssigkeit. An kochenden Alkohol gebe das Dextrin nur möglichst wenig — nicht über 5 Proz. — ab: Traubenzucker. Der Gehalt an wirklichem Dextrin kann nötigenfalls nach dem auf S. 940 angegebenen Verfahren ermittelt werden.

Der Wassergehalt übersteige 10 Proz. nicht wesentlich; der Aschengehalt betrage nicht mehr als 0,5 Proz.

Die wässerige Lösung (1 : 10) werde auf Zusatz einer genügenden Menge Jodlösung (s. oben) nicht blau gefärbt: Stärke —, durch Bleiessig nicht gefällt: Pflanzengummi —. Chlorcalciumlösung verursache darin nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Trübung: Oxalsäure —, ebensowenig Ammoniumoxalatlösung: Kalksalze —, sowie Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium: Metalle —.

Das Dextrin werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Zu den Gummiarten bzw. zu dem Dextrin scheinen in Beziehung zu stehen:

Lactosin: $6\,C^6H^{10}O^5 + 2\,H^2O$, kommt in den Wurzeln der Caryophyllaceen vor. Darstellung aus der im Oktober gesammelten Wurzel von *Silene vulgaris* durch Fällen des ausgepreßten Saftes mit Alkohol. Kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Kriställchen (aus Alkohol von 80 Proz.). Rechtsdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Galactose und einen anderen, reduzierend wirkenden Zucker. Durch Bleiessig wird es nicht gefällt, wohl aber durch Bleiacetat und Ammoniak (A. Meyer).

Carubin: $C^6H^{10}O^5$ (Secalin), findet sich in dem Johannisbrotsamen, in der Gerste und in dem Roggen (Effront), sowie in der Kleie (Rittthausen). Weiße, schwammige, zerbrechliche Masse, bei der Hydrolyse Mannose und Galactose liefernd. Löslich in sehr verdünntem Alkohol; gibt mit Wasser eine Gallerte.

Apeponin: $C^6H^{10}O^5$, soll im Roggen, Weizen und in der Gerste enthalten sein (Jensen-Hansen). Weißes, amorphes, in Alkohol von 70 Proz. lösliches Pulver, bei der Hydrolyse Fruchtzucker liefernd.

β-Galactan: $2\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ bei 100° (Lupeose), ist in den Lupinensamen, Sojabohnen und anderen Leguminosensamen enthalten. Geschälte und zerkleinerte Lupinensamen werden mit Alkohol von 80 Proz. ausgekocht, die Auszüge mit $Pb(OH)^2$ gesättigt, filtriert und von Alkohol befreit. Die wässerige Lösung des Verdampfungsrückstandes wird alsdann mit Gerbsäure und hierauf mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat mit H^2S entbleit, die Flüssigkeit abermals filtriert, von H^2S befreit, mit NaOH neutralisiert, auf ein kleines Volum eingedampft und schließlich mit starkem Alkohol gefällt. Amorphe, in Wasser leicht lösliche, weiße Masse. Rechtsdrehend, bei der Hydrolyse Galactose, Fruchtzucker und noch eine andere Zuckerart liefernd (E. Schulze, Steiger).

Paragalactan: $C^6H^{10}O^5$, findet sich in den Zellmembranen der Lupinensamen. Amorphe, in Wasser unlösliche, in heißer Kalilauge von 2 Proz. lösliche Masse, bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose liefernd (Steiger).

d) Zuckerarten.

Als Zuckerarten bezeichnet man eine Anzahl kristallisierbarer, in Wasser und in Alkohol löslicher, mehr oder minder süß schmeckender Kohlehydrate. Ihrer Zusammensetzung nach zerfallen sie in drei

Gruppen, die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, die des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$, und die der Melitose: $C^{18}H^{32}O^{16}$. Über die allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser drei Gruppen und ihre Beziehungen zueinander s. S. 899 und 900.

Nach ihrem Verhalten gegen Hefe zerfallen die Zuckerarten in zwei Gruppen: gärungsfähige und nicht gärungsfähige Zuckerarten.

Als gärungsfähige Zuckerarten bezeichnet man solche, die unter der Einwirkung von Bierhefe[1]) entweder direkt oder indirekt in alkoholische Gärung (s. S. 276) übergehen, d. h. sich in Äthylalkohol und Kohlensäureanhydrid spalten. Zuckerarten, welche durch Hefe unmittelbar diese Spaltung erleiden, nennt man direkt gärungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6$: Monosaccharide, Monosen oder Hexosen. Zuckerarten, die durch Hefe nur mittelbar in alkoholische Gärung versetzt werden, d. h. die, um diesen Zerfall durch die Bierhefe zu erleiden, zuvor unter Mitwirkung dieses Fermentes erst noch 1 Mol. Wasser aufnehmen müssen, bezeichnet man als indirekt gärungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$: Disaccharide oder Biosen, oder der Formel $C^{18}H^{32}O^{16}$: Trisaccharide oder Triosen.

Gärungsfähige Zucker		Nicht gärungsfähige Zucker	
α) direkt, $C^6H^{12}O^6$	β) indirekt	$C^6H^{12}O^6$	$C^{12}H^{22}O^{11}$
+ Traubenzucker	a) $C^{12}H^{22}O^{11}$	± Sorbose	Eucalin
— Fruchtzucker	Rohrzucker	— Traubenzucker	Turanose
+ Galactose	Milchzucker	+ Fruchtzucker	Gentiobiose
+ Mannose	Mycose	— Galactose	
	Maltose	— Mannose	
	Isomaltose	+ Gulose	
	b) $C^{18}H^{32}O^{16}$	— Gulose	
	Melitose	+ Talose	
	Melezitose	+ Idose	
	Stachyose[2])	— Idose	
	Gentianose		

Direkt oder indirekt gärungsfähig sind die naturellen Zuckerarten, während von den künstlich dargestellten Zuckern sich nur diejenigen als gärungsfähig erwiesen haben, welche mit den naturellen Produkten identisch sind. Alle übrigen synthetisch dargestellten Hexosen, einschließlich der optischen Antipoden der naturellen Zuckerarten, werden von reiner Hefe nicht in alkoholische Gärung versetzt. Auch die

[1]) Die diversen, rein gezüchteten Hefesorten verhalten sich in der Fähigkeit, alkoholische Gärung zu bewirken, verschieden wirkungsvoll. *Saccharomyces membranaefaciens* ruft überhaupt keine alkoholische Gärung hervor.

[2]) Nach C. Tanret identisch mit Manneotetrose: $C^{24}H^{42}O^{21}$.

Spaltungsprodukte der an sich indirekt gärungsfähigen naturellen Trisaccharide, das Eucalin, die Turanose und die Gentiobiose, werden durch Hefe nicht weiter zerlegt, obschon sie durch verdünnte Mineralsäuren hydrolytisch zu direkt gärungsfahigen Hexosen spaltbar sind.

Zuckersynthesen. Von den Zuckerarten der Formel $C^6H^{12}O^6$, den Hexosen, sind mehrere synthetisch dargestellt worden:

1. Formose: $C^6H^{12}O^6$, wird neben α-Akrose gebildet, wenn eine mit $Ca(OH)^2$ gesättigte 3-, 4- bis 5proz. wässerige Formaldehydlösung vier bis fünf Tage sich selbst überlassen wird (O. Löw, 1885):

$$6\,CH^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Gummiartige, süß schmeckende, nicht gärungsfähige, optisch inaktive Masse, welche Fehlingsche Kupferlösung reduziert. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Formose keine Lävulinsäure (s. S. 900), dagegen verbindet sie sich mit Phenylhydrazin zu Formosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welches bei 121° schmilzt, jedoch ebensowenig wie die Formose selbst eine einheitliche Verbindung ist. Der Formose sehr ähnlich ist die Pseudoformose, welche nach O. Löw beim Kochen von Formaldehydlösung (0,5 Proz.) mit granuliertem Zinn entsteht, sowie das Methylenitan: $C^6H^{10}O^5$, welches beim Erwärmen von Formaldehyd mit Barytwasser auf 55 bis 60° oder beim Kochen von Trioxymethylen (s. S. 340), mit Kalkwasser gebildet wird (Butlerow, 1861). Ein als Methose bezeichneter, sirupartiger, gärungsfähiger Zucker entsteht nach O. Löw, wenn eine Lösung von 40 g Formaldehyd in 4 Litern Wasser mit 0,5 g MgO, 2 bis 3 g $MgSO^4 + 7\,H^2O$ und 350 bis 400 g granulierten Bleis 12 Stunden lang auf 60° erwärmt wird.

Die aus Formaldehyd gewonnenen Zucker sind keine einheitlichen Verbindungen; sie enthalten Akrose in kleinerer oder größerer Menge.

2. Akrose: $C^6H^{12}O^6$, kann in zwei, bisher nur als optisch inaktive Sirupe und in ihren Verbindungen mit Phenylhydrazin bekannten Modifikationen sowohl aus Glycerin, als auch aus Acroleïn erhalten werden. Aus Glycerin entstehen diese beiden Akrosen durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,18 oder durch Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung und Stehenlassen der schwach alkalischen Flüssigkeit. In beiden Fällen wird zunächst Glycerinsäurealdehyd: $C^3H^6O^3$ — Glycerose —, gebildet, der dann durch Polymerisation in die Verbindungen $C^6H^{12}O^6$ übergeht (E. Fischer, 1890).

Um aus Acroleïn: C^3H^4O, Acrose darzustellen, führt man dasselbe zunächst durch Brom in Acroleïndibromid: $C^3H^4Br^2O$, über und behandelt letzteres in der Kälte mit Barythydrat und Wasser (E. Fischer, 1887):

$$2\,C^3H^4Br^2O + 2\,Ba(OH)^2 = C^6H^{12}O^6 + 2\,BaBr^2.$$

Das α- und das β-Acrosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welche beim Erwärmen obiger Reaktionsprodukte mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehen, bilden gelbe Nadeln, die bei 218° bzw. bei 156 bis 159° schmelzen. α-Akrose (inaktiver Fruchtzucker) gärt mit Hefe, indem zunächst eine Spaltung in +- und —-Fruchtzucker eintritt, von denen —-Fruchtzucker vergoren, +-Fruchtzucker dagegen nicht verändert wird. Über die Überführung der α-Akrose in +-Traubenzucker und —-Fruchtzucker s. S. 962 u. f.

Die als Monosaccharide: $C^6H^{12}O^6$, bezeichneten Zuckerarten, welche je eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten, besitzen die Fähigkeit, sich entsprechend den Aldehyden und Ketonen mit Phenylhydrazin zu verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur treten dieselben nur mit

einem Molekül Phenylhydrazin (in verdünnt alkoholischer Lösung) in Reaktion, und zwar zu farblosen, meist in Wasser leicht löslichen Hydrazonen, z. B.:

$$\underset{\text{Glycose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{N^2H^3.C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Glycosehydrazon.}}{C^6H^{12}O^5:N^2H.C^6H^5}$$

Wegen der leichten Löslichkeit in Wasser sind diese Phenylhydrazone, mit Ausnahme des Mannosephenylhydrazons, zur Isolierung der Zuckerarten wenig geeignet. Schwerer löslich und daher für diese Zwecke besser geeignet sind die Hydrazone, welche durch α-Methylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin und Diphenylhydrazin unter obigen Bedingungen gebildet werden. Diese Hydrazone werden, unter Regeneration der betreffenden Zuckerarten, durch Salzsäure, Formaldehyd und Benzaldehyd leicht gespalten.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin im Überschuß verbinden sich die Monosaccharide, ebenso Milchzucker, Isomaltose und Maltose, dagegen mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu gelben, in Wasser fast unlöslichen Verbindungen: Osazonen oder Azonen, z. B.:

$$\underset{\text{Glycose}}{C^6H^{12}O^6} + 2\,\underset{\text{Phenylhydrazin}}{N^2H^3.C^6H^5} = 2\,H^2O + H^2 + \underset{\text{Glycosazon.}}{C^6H^{10}O^4(N^2H.C^6H^5)^2}$$

Die bei dieser Reaktion abgespaltenen zwei Atome Wasserstoff führen das im Überschuß angewendete Phenylhydrazin in Anilin und Ammoniak über:

$$C^6H^5.N^2H^3 + H^2 = C^6H^5.NH^2 + NH^3.$$

Die Osazone enthalten die Atomgruppe $\begin{matrix}-C:N^2H.C^6H^5\\ |\\ HC:N^2H.C^6H^5\end{matrix}$, welche in der Weise entsteht, daß in den zunächst gebildeten Hydrazonen eine benachbarte Alkoholgruppe: $CH^2.OH$ zu $CH:O$, oder $CH.OH$ zu CO oxydiert wird, welche dann, entsprechend den Aldehyden oder Ketonen, noch mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin in Reaktion treten.

Zur Ausführung dieser Osazonreaktion, welche für die Abscheidung und Charakterisierung der Zuckerarten von größter Bedeutung ist, erwärmt man 1 Tl. des betreffenden Zuckers mit einer Lösung von 2 Tln. Phenylhydrazin in 2 Tln. Essigsäure von 50 Proz. und 20 Tln. Wasser, oder von 2 Tln. salzsauren Phenylhydrazins und 3 Tln. Natriumacetat in 20 Tln. Wasser so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Osazon abgeschieden hat. Letzteres wird nach dem Erkalten alsdann gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Osazone ist rasches Erhitzen erforderlich.

+-Traubenzucker, —-Fruchtzucker, +-Mannose und Rohrzucker, welcher zunächst in erstere beiden Zuckerarten gespalten wird, liefern dasselbe Osazon.

Werden die Osazone kurze Zeit mit rauchender Salzsäure gelinde erwärmt, so werden sie in Osone und salzsaures Phenylhydrazin gespalten, z. B.:

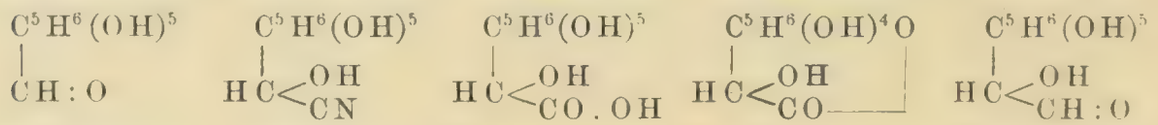
$$\underset{\text{Glycosazon}}{C^6H^{10}O^4(N^2H.C^6H^5)^2} + 2\,H^2O + 2\,HCl = \underset{\text{Glycoson}}{C^6H^{10}O^6} + 2\,\underset{\text{salzs. Phenylhydr.}}{N^2H^3.C^6H^5,\,HCl}$$

Die Osone sind in Wasser sehr leicht lösliche, sirupartige, nicht gärungsfähige Verbindungen, welche sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder

zu Osazonen verbinden. Werden die Osone mit Zinkstaub und Essigsäure erwärmt, so nehmen sie 2 Atome Wasserstoff auf und gehen hierdurch wieder in Zucker über. Die in den Osonen enthaltene Gruppe —CO—CH:O geht hierbei in —CO—CH^2.OH über. Glycosazon bzw. Glycoson (aus Traubenzucker) kann auf diese Weise in —-Fruchtzucker verwandelt werden.

Ähnlich wie mit Phenylhydrazin verbinden sich die Monosaccharide auch mit Ortho-Phenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$. Mit Hydroxylamin liefern die Monosaccharide Oxime, mit Mercaptanen, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Mercaptale bzw. Mercaptole (s. S. 320). Mit α-Naphtollösung und Schwefelsäure liefern alle Zuckerarten violette Färbungen (s. S. 900). Auch andere Phenole liefern unter den gleichen Bedingungen Farbenerscheinungen.

Synthetischer Aufbau kohlenstoffreicherer Zuckerarten. Die Monosaccharide besitzen vermöge ihres Aldehyd- bzw. Ketoncharakters die Fähigkeit, 1 Mol. HCN zu addieren, wenn sie mit wässeriger konzentrierter Blausäure einige Zeit in Berührung bleiben (Kiliani). Die hierdurch entstehenden Cyanhydrine werden durch Kochen mit starker Salzsäure in einbasische und siebenatomige Säuren verwandelt. Führt man letztere Säuren durch wiederholtes Eindampfen oder durch längeres Erhitzen in Anhydride (Lactone) über, so lassen sich letztere durch Natriumamalgam zu Zuckerarten, welche 7 Atome Kohlenstoff enthalten (Heptosen), reduzieren, jedoch ist bei diesem Reduktionsprozeß die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer zu halten (E. Fischer), z. B.:



Traubenzucker Cyanhydrin Glycosecarbons. Lacton Glycoheptose.

In entsprechender Weise lassen sich die Anhydride (Lactone) der einbasischen und sechsatomigen Säuren (s. S. 564) durch Reduktion auch direkt in Monosaccharide (Hexosen) überführen. Auch die Pentosen (s. S. 309), welche ebenfalls den Charakter von Aldehyden tragen, lassen sich durch Addition von HCN und entsprechende weitere Behandlung der hierdurch entstehenden Cyanhydrine in Hexosen verwandeln. Auf diese Weise ist +-Arabinose in —-Mannose und —-Glucose, Xylose in —-Idose und —-Gulose übergeführt (E. Fischer).

Da die Heptosen infolge der darin vorhandenen Aldehydgruppe: CH:O, ebenso wie die Hexosen, 1 Mol. HCN addieren, so lassen sich dieselben auf dem oben skizzierten Wege in Octosen: $C^8H^{16}O^8$, und diese sogar in Nonosen: $C^9H^{18}N^9$, verwandeln.

Die Zucker und zuckerartigen Verbindungen, welche eine Aldehydgruppe: CH:O, enthalten, werden Aldosen, die, welche eine Ketongruppe: CO, enthalten, Ketosen genannt. Von diesen Verbindungen sind nur einige Hexosen: $C^6H^{12}O^6$ (s. S. 957), und die Mannononose: $C^9H^{18}O^9$, durch Hefe direkt gärungsfähig. Die Glycerose: $C^3H^6O^3$ (Glycerinaldehyd), ist nach O. Emmerling als solche nicht gärungsfähig, wohl aber das Dioxyaceton: CH^2.OH—CO—CH^2.OH (E. Buchner).

Glycerinaldehyd bildet in reinem Zustande (s. S. 300), durch Verseifung seines Acetals dargestellt, farblose, süßschmeckende, bei 138° schmelzende Nadeln. Dioxyaceton, aus seinem Oxim durch Einwirkung von Brom dargestellt, bildet süßschmeckende, bei 68 bis 75° schmelzende Kristalle.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam gehen die Aldosen und Ketosen in die entsprechenden mehratomigen Alkohole über (s. S. 312 u. f.), z. B.:

$$C^6H^{12}O^6 + 2H = C^6H^{14}O^6$$
Fruchtzucker — Mannit.

Ein synthetischer Abbau ist bei den Zuckerarten bisher nur vom +-Traubenzucker zur —-Arabinose realisiert (A. Wohl). Zu diesem Zwecke wird das Oxim des Traubenzuckers (s. S. 968) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Pentaacetylderivat des entsprechenden Nitrils verwandelt und aus letzterem dann, durch Kochen mit Kalilauge und hierauf mit Salzsäure, HCN und Acetyl abgespalten:

$C^5H^6(OH)^5$	$C^5H^6(OH)^5$	$C^5H^6(O.C^2H^3O)^5$	$C^5H^6(OH)^4O$
COH	CH=N.OH	CN	
Traubenzucker	Oxim	Pentacetyl-Nitril	Arabinose.

Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Syn.: Dextrose, Glucose, α-Glucose, Glycose, Stärkezucker, Krümelzucker, d-Traubenzucker, Rechts-(+)-Traubenzucker, Harnzucker.

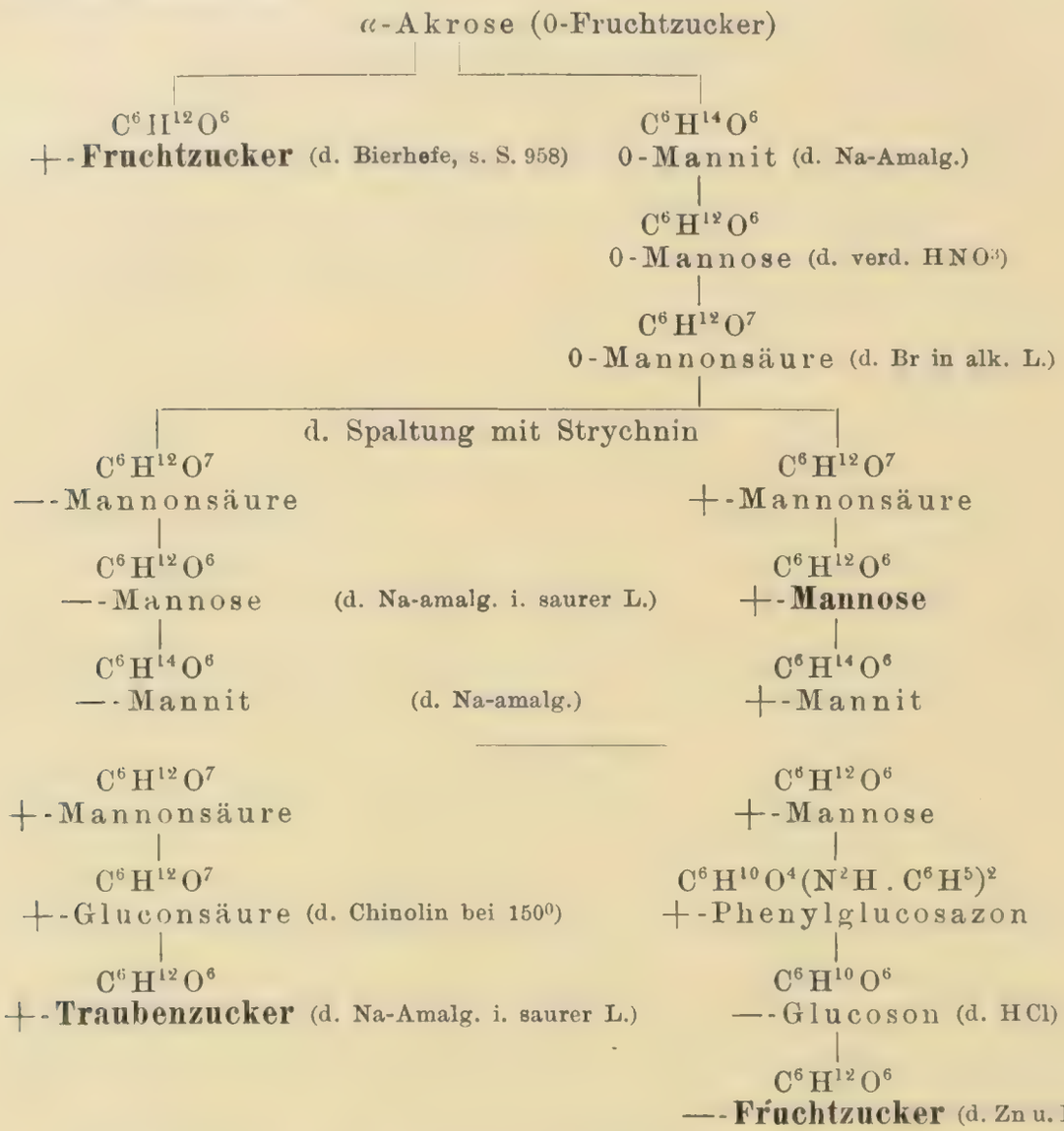
Geschichtliches. Lowitz erkannte zuerst (1792), daß der in dem Traubensaft und in dem Honig enthaltene Zucker verschieden ist von dem Rohrzucker. Die Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl lehrte Kirchhoff i. J. 1811.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist die verbreitetste von allen naturellen Zuckerarten. Derselbe findet sich im Pflanzenreich, meist begleitet von Fruchtzucker, in sehr vielen süß schmeckenden Früchten und Pflanzenprodukten vor. Besonders reichlich kommt er vor im Safte der Trauben, der Feigen, der Pflaumen, der Kirschen, der Johannisbeeren, sowie im Honig, in der Manna usw. In geringer Menge findet er sich auch im tierischen Organismus, z. B. in der Leber, im Blute, in den Muskeln, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Chylus, in der Lymphe, Amnion- und Allantoisflüssigkeit, im pathologischen Harn, namentlich bei der Zuckerharnruhr, *Diabetes mellitus*; im letzteren Falle in Quantitäten bis zu 10 Proz. Auch im normalen Harn kommen, neben sehr geringen Mengen von Pentosen (Salkowski), auch Spuren von Traubenzucker (nach Baisch 0,003 bis 0,009 Proz.) vor.

Bildung. Der Traubenzucker bildet sich häufig bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Fermenten auf Kohlehydrate der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$. Er tritt ferner auf als das Spaltungsprodukt zahlreicher, besonders im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen, der sogenannten Glykoside (s. dort). Traubenzucker entsteht auch bei der Reduktion von +-Gluconsäureanhydrid (siehe S. 565) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung.

Synthese des Traubenzuckers und Fruchtzuckers. Zur Isolierung der hierzu erforderlichen α-Akrose (s. S. 958) werden die betreffenden Reaktionsprodukte durch Erwärmen mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin zunächst in das schwer lösliche α-Akrosazon: $C^6H^{10}O^4(N^2H.C^6H^5)^2$, übergeführt, dieses dann durch Erwärmen mit starker Salzsäure in α-Akroson: $C^6H^{10}O^6$, verwandelt und hieraus schließlich, durch Reduktion mit Zink und Essigsäure, reine α-Akrose: $C^6H^{12}O^6$, regeneriert. Die Um-

wandlung dieser α-Akrose in Trauben- und Fruchtzucker erfolgt durch nachstehende Reaktionen:



Darstellung. Um reinen Traubenzucker im kleinen darzustellen, bedient man sich gewöhnlich des Honigs oder des reinen Rohrzuckers.

a) Aus Honig. Körnig-kristallinischer Honig wird mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts kalten Alkohols angerieben, die Masse nach dem Abtropfen auf porösen Tonplatten gepreßt, der Rückstand von neuem mit wenig Alkohol angerieben, alsdann abfiltriert und mit Alkohol, zur vollständigen Entfernung des in Alkohol leicht löslichen Fruchtzuckers, wiederholt ausgewaschen. Der schließlich verbleibende Rückstand ist endlich durch Umkristallisation aus Methylalkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, weiter zu reinigen (s. unten). Der auf diese Weise resultierende Traubenzucker ist wasserfrei.

b) Aus Rohrzucker. Um chemisch reinen Traubenzucker in etwas größerer Menge aus Rohrzucker darzustellen, bereitet man sich nach F. Soxhlet zunächst eine kleine Menge davon, welche dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Kristallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zwecke versetzt man 500 ccm 90 proz. Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 45° und trägt in 4 bis 5 Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzuckers ein. In etwa zwei Stunden ist bei fleißigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Zeigen sich nach 6- bis 8tägigem Stehen die ersten Kristalle, so schüttelt man die Lösung öfter um und erzielt so nach weiteren 1 bis 2 Tagen eine

beträchtliche Menge feinpulverigen Traubenzuckers, welcher nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen zur Erzeugung von Kristallen bei den weiteren Darstellungen dient. Ist man bereits im Besitze von einer kleinen Menge kristallisierten wasserfreien Traubenzuckers — durch Trocknen entwässerter Traubenzucker ist nicht hierzu geeignet —, so fällt die beschriebene Operation weg, und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmenge schreiten. Zu letzterem Zwecke erwärmt man im Wasserbade 1,2 Liter Alkohol von 90 Proz. und 48 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter fleißigem Umrühren 400 g gepulverten Rohrzuckers ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf 45 bis 50° ist der Zucker gelöst und invertiert. Nach dem Erkalten trägt man etwas von dem früher bereiteten wasserfreien Traubenzucker in die Flüssigkeit ein, rührt dieselbe öfters um, saugt die nach zweitägigem Stehen ausgeschiedenen feinen Kristalle ab, wäscht sie mit kleinen Mengen starken Alkohols nach und trocknet sie schließlich bei gelinder Wärme. Der auf diese Weise erhaltene wasserfreie Traubenzucker kann durch Umkristallisation aus siedendem Methylalkohol (von 0,810 spez. Gew. bei 20°) noch weiter gereinigt werden.

Um aus wasserfreiem Traubenzucker kristallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man ihn mit 12 Proz. Wasser auf dem Wasserbade, überläßt die Masse der Kristallisation und trocknet die erhaltenen Kristalle schließlich über Schwefelsäure.

Der Traubenzucker des Handels wird fabrikmäßig, gewöhnlich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke, dargestellt. Zu diesem Zwecke erhitzt man in Bottichen durch einströmenden Wasserdampf ein Gemisch aus 100 Tln. Wasser und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden und läßt in die siedende Flüssigkeit allmählich 40 Tle. Kartoffelstärke, die mit 40 bis 60 Tln. Wasser von 50° angerührt ist, derartig zufließen, daß das Sieden nicht unterbrochen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf noch so lange im Sieden erhalten, bis sie durch Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Alsdann neutralisiert man die freie Säure durch zerriebene Kreide, läßt absetzen, entfärbt die geklärte Flüssigkeit durch Knochenkohle und dampft sie hierauf in Pfannen oder im Vakuum so weit ein, bis sie heiß das spez. Gew. 1,23 oder erkaltet 1,298 besitzt. Der so erhaltene Sirup, welcher noch beträchtliche Mengen von dextrinartigen Stoffen (Gallisin) enthält, wird schließlich durch Absetzenlassen geklärt und als Stärkesirup entweder direkt oder nach nochmaliger Entfärbung mittels Knochenkohle (Capillairsirup) in den Handel gebracht.

Rascher und vollständiger erfolgt die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker, wenn dieselbe der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure von 0,5 bis 1 Proz. in Druckgefäßen (Autoklaven) unter einem Überdruck von 2 bis 3 Atm. ausgesetzt wird. Auf diese Weise werden Traubenzuckerlösungen erhalten, welche wenig oder gar kein Dextrin enthalten, und die infolgedessen zur Darstellung von kristallisiertem, wasserfreiem Traubenzucker geeignet sind.

An Stelle der Schwefelsäure ist von Seyberlich und Trampedach zur Darstellung von Traubenzucker Salpetersäure empfohlen worden. Lufttrockene Stärke wird zu diesem Zwecke mit Wasser zur Milch angerührt, diese allmählich zu verdünnter kochender Salpetersäure (1000 kg Stärke: 5 kg Salpetersäure) zugesetzt und die Mischung gekocht, bis Alkohol keine Fällung mehr verursacht. Die so erzielte Zuckerlösung wird mit Kreide neutralisiert, hierauf mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, nach dem Filtrieren im Vakuum bis zum spez. Gew. 1,32 bis 1,33 eingedampft und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle von wasserfreiem Traubenzucker werden ausgeschleudert und hierauf mit wenig Trauben-

zuckerlösung ausgewaschen — gedeckt. Es resultiert hierbei eine Handelsware von 96 bis 98 Proz. Zuckergehalt. Der ablaufende Sirup wird abermals zur Kristallisation eingedampft.

Zur Darstellung von festem Traubenzucker dampft man den geklärten und entfärbten dextrinhaltigen Stärkesirup bis zum spez. Gew. von 1,309 (heiß) oder 1,38 (kalt) im Vakuum ein und läßt alsdann die körnige Flüssigkeit in Fässern oder Formen allmählich erstarren. Die hierbei resultierende gelbliche, kristallinische Masse wird als solche direkt in den Handel gebracht (Block-, Kistenzucker).

Ein wesentlich reineres Produkt wird erhalten, wenn man den geklärten und entfärbten, möglichst dextrinfreien Sirup nur bis zum spez. Gew. 1,263 verdampft, den so erzielten Sirup nach abermaliger Klärung kristallisieren läßt und von den ausgeschiedenen Kristallkrusten die Mutterlauge durch Abtropfenlassen und Ausschleudern trennt. Die vollkommen abgetropften Kristalle werden schließlich in Trockenstuben auf Gipsplatten bei 20 bis 25° getrocknet.

Sehr reiner, leicht auszuschleudernder, wasserfreier Traubenzucker resultiert auch, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung des möglichst dextrinfreien Traubenzuckers mit wenig festem, wasserfreiem Traubenzucker versetzt und die Mischung bei 30 bis 35° kristallisieren läßt. Lösungen von reinem Traubenzucker lassen sich sogar im Vakuum, ähnlich wie der Rohrzucker, auf Korn verkochen.

Der Stärkezucker kommt gewöhnlich als dichte, weiße Masse, zuweilen auch grobkörnig in Hutform, sowie geraspelt in Säcken in den Handel. Der gewöhnliche Traubenzucker, Block- oder Kistenzucker, enthält nur 60 bis 70 Proz. der reinen Verbindung $C^6H^{12}O^6$, indem außer 15 bis 20 Proz. Wasser noch 10 bis 20 Proz. fremde Bestandteile, namentlich schwer vergärbare, stark rechtsdrehende, in starkem Alkohol unlösliche, dextrinähnliche Verbindungen — Amylin, Gallisin — in demselben vorhanden sind. Wesentlich reiner ist der im Handel befindliche wasserfreie, vielfach in Amerika dargestellte Traubenzucker, welcher bis zu 98 und mehr Proz. $C^6H^{12}O^6$ enthält.

Das Gallisin scheint der Hauptmenge nach kein direktes Umwandlungsprodukt der Stärke, sondern ein indirektes, erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Traubenzucker gebildetes Produkt — Reversionsprodukt — zu sein. Nach Scheibler und Mittelmeier besteht die Hauptmenge des Gallisins aus Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ (s. dort.). Gegen Bierhefe ist das Gallisin sehr widerstandsfähig, dagegen wird es durch wiederholte Einwirkung von Preßhefe allmählich vergoren.

Eigenschaften. Der Traubenzucker ist der Hauptrepräsentant der Aldosen (s. S. 960). Kristallwasserhaltig, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, bildet er weiße, wenig harte, körnig-kristallinische oder warzenförmige Massen. Wasserfrei kristallisiert der Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, in kleinen, durchsichtigen, zu dichten, harten Warzen vereinigten rhombischen Prismen. Als Pulver auf die Zunge gebracht, zeigt er einen etwas mehligen und weniger süßen Geschmack als der Rohrzucker. Ein Teil des letzteren süßt ebenso stark wie $2^1/_2$ Tle. Traubenzucker.

100 Tle. Wasser von 15° lösen 100 Tle. $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. 100 Tle. Alkohol von 85 Proz. lösen bei 17° 2 Tle. $C^6H^{12}O^6$, bei Siedehitze 21,7 Tle. (Anthon). Aus dieser Lösung scheidet sich der Traubenzucker

wieder kristallwasserhaltig ab, wogegen er aus einer heiß gesättigten Lösung in absolutem Alkohol wasserfrei zur Abscheidung gelangt. Auch aus sehr konzentrierten, nur 12 bis 15 Proz. Wasser enthaltenden Lösungen kristallisiert bei 30 bis 35° wasserfreier Traubenzucker. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers zeigt die Erscheinung der Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung desselben lenkt nahezu doppelt so stark den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab, als nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen. Das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers ist bei einer frisch und kalt bereiteten Lösung für die wasserfreie, ohne Schmelzung entwässerte Verbindung $C^6H^{12}O^6$ und für den gelben Strahl D des Natriumlichtes: $[\alpha]_D = +104^0$, für das Hydrat $C^6H^{12}O^6 + H^2O$: $[\alpha]_D = +90$ bis 96^0. Beim Stehen, schneller beim Kochen, nimmt das Drehungsvermögen der Traubenzuckerlösung ab, bis es nach Verlauf von 24 Stunden bei 17,5° für das Anhydrid in etwa 18 proz. Lösung nur noch $[\alpha]_D = +52{,}85^0$, für das Hydrat $[\alpha]_D = +48{,}27^0$ beträgt (Soxhlet). Letzteres Drehungsvermögen besitzt auch die frisch bereitete Lösung des durch Schmelzen entwässerten, amorphen Traubenzuckers, sowie auch die desjenigen Traubenzuckers, welcher erst in wässeriger Lösung gebildet ist, mithin auch die des Harnzuckers.

Die Birotation des Traubenzuckers soll auf der Existenz zweier isomerer bzw. stereoisomerer Glucosen beruhen, einer stärker drehenden α-Glucose und einer schwächer drehenden β-Glucose, welche gelöst sich schließlich in einem Gleichgewichtszustande befinden. In einer frisch bereiteten Traubenzuckerlösung ist dieses Gleichgewicht nicht vorhanden, es ändert sich daher die Stärke der Drehung, bis dieser Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Enthalten 100 g Lösung P g wasserfreien Traubenzuckers, so ist nach Tollens bei 17° $[\alpha]_D = +52{,}50^0 + 0{,}018796 \cdot P + 0{,}00051683 \cdot P^2$; für wasserhaltigen Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, $[\alpha]_D = +47{,}73^0 + 0{,}015534 \cdot P + 0{,}0003883 \cdot P^2$. Diese Formeln haben für alle Konzentrationen von 1 bis 100 Proz. Gültigkeit.

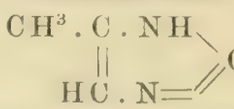
Der kristallisierte Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, erweicht beim raschen Erhitzen schon gegen 60°, um gegen 86° zu schmelzen. Bei 100° verliert er sein Kristallwasser vollständig und bildet dann eine amorphe, hygroskopische Masse, die sich an der Luft allmählich wieder in den kristallisierten Zustand verwandelt. Bei langsamer Erhitzung, namentlich in einem trockenen Luftstrome, gibt der Traubenzucker sein Kristallwasser ab, ohne vorher zu schmelzen. Der wasserfrei kristallisierte Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, schmilzt erst bei 144 bis 146°; durch längeres Erhitzen auf 160 bis 170° geht der Traubenzucker durch Wasserabgabe in eine amorphe, bitterlich schmeckende Masse, das Glycosan: $C^6H^{10}O^5$, über, die jedoch durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Traubenzucker verwandelt wird. Bei noch höherer Temperatur liefert er durch weitere Wasserabgabe eine braune, bitter schmeckende Masse, den Caramel (s. Rohrzucker).

Entwässerter Traubenzucker löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf unter Bildung von Glycose-Schwefelsäure bzw. von Dextrin-Schwefelsäure (s. S. 953). Schon bei gelinder Erwärmung findet jedoch Verkohlung statt. Salpetersäure führt den Traubenzucker in Zuckersäure und Oxalsäure über. Chlor verwandelt ihn in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (s. S. 564). Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor, jedoch erst bei erhöhter Temperatur. Ferricyankalium führt in alkalischer Lösung den Traubenzucker ebenfalls in Gluconsäure über; die gleiche Umwandlung bewirkt Sorbosebakterium.

Essigsäureanhydrid verwandelt den Traubenzucker bei 0^0 in Pyridinlösung in α- und β-Pentacetylglycose vom Schmelzp. 110^0 bzw. 130^0. Letztere Verbindungen besitzen keinen Aldehydcharakter mehr.

Acetylchlorid (5 Mol.) führt wasserfreien Traubenzucker (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur in α- und β-Acetochlorglycose: $C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5$. Cl, über; bitter schmeckende, in Wasser unlösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 64^0 bzw. 74^0. Bromacetylchlorid liefert α- und β-Acetobromglycose vom Schmelzp. 80^0 bzw. 89^0.

Durch wenig Kalilauge (20 g Traubenzucker, 500 ccm Wasser, 10 ccm Normalkalilauge) wird der Traubenzucker bei 63^0 innerhalb von 1 bis 2 Stunden in Fruchtzucker, Mannose und Glutose (s. unten) verwandelt. Ähnlich verhält sich Ätzkalk. Bleibt Traubenzucker dagegen mit der 20 bis 50fachen Menge Normal-Kalilauge sechs und mehr Wochen bei Luftabschluß und bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so liefert er 50 bis 60 Proz. Milchsäure, sowie andere mehratomige Oxysäuren.

Wässerige ätzende und kohlensaure Alkalien lösen den Traubenzucker unter Bildung salzartiger Verbindungen leicht auf. Beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, bräunt sich diese Lösung unter Bildung humusartiger Stoffe, sowie von Ameisensäure, Milchsäure, Brenzcatechin usw. Bei Einwirkung von festem Kalihydrat auf geschmolzenen Traubenzucker (auch auf Rohrzucker) entsteht neben anderen Produkten Acetol: $CH^3—CO—CH^2$. OH (s. S. 372). Beim Erhitzen von Traubenzucker mit starkem Ammoniak auf 100^0 werden, neben anderen Basen, Pyrazin: $C^4H^4N^2$ (s. S. 776), Methylpyrazin: $C^4H^3(CH^3)N^2$ (Siedep. 135^0), und Dimethylpyrazin: $C^4H^2(CH^3)^2N^2$ (Siedep 155^0), gebildet (Brandes, Stöhr). Bei sechswöchentlicher Einwirkung von Chlorzinkammoniak bei gewöhnlicher Temperatur geht der Traubenzucker (auch Mannose und Milchzucker) in Methylglyoxalin:  , über; weiße, kristallinische, bei 56^0 schmelzende Masse (Windaus). Bleibt eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol einige Wochen sich selbst überlassen, so wird Glycosamin: $C^6H^{11}O^5$. NH^2, gebildet (s. S. 968).

Naszierender, durch Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff, führt den Traubenzucker in Rechts-Sorbit: $C^6H^{14}O^6$, als dessen Aldehyd er aufzufassen ist (s. S. 314 und 1019), über:

$$C^6H^{12}O^6 + 2\,H = C^6H^{14}O^6.$$

Neben Sorbit wird hierbei auch etwas Mannit, sowie auch Äthyl-, Isopropyl-, Hexylalkohol und Milchsäure gebildet.

Wird eine Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht nach einigen Stunden α- und β-Methylglucosid: $C^6H^{11}O^6$. CH^3. Letztere bilden farblose, süß schmeckende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 165^0 bzw. 107^0 schmelzen. Das α-Methylglucosid ist rechtsdrehend, das

β-Methylglucosid linksdrehend; ersteres wird durch Invertin gespalten, letzteres dagegen nicht, wohl aber durch Emulsin. Fehlingsche Kupferlösung wird beim kurzen Aufkochen davon kaum reduziert. Das Äthylglucosid: $C^6H^{11}O^6 . C^2H^5$, ist schwer kristallisierbar (E. Fischer). Durch Formaldehyd wird der Traubenzucker bei Gegenwart von Salzsäure in Methylenglucose: $2\,C^6H^{10}(CH^2)O^6 + H^2O$, verwandelt; farblose, bei 188° schmelzende Nadeln, deren Lösung Fehlingsche Kupferlösung reduziert, dagegen mit Hefe nicht gärt (Tollens).

Die Lösungen der edlen Metalle werden durch Traubenzucker infolge seines Aldehydcharakters, besonders in der Wärme, unter Abscheidung des betreffenden Metalls, reduziert. Auch aus alkalischer Quecksilbercyanid- und Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung wird durch Traubenzucker leicht Quecksilber abgeschieden (s. unten). Aus alkalischer Kupferlösung (s. unten) scheidet der Traubenzucker langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen rotes Kupferoxydul aus. In der wässerigen, von dem Kupferoxydul getrennten Flüssigkeit finden sich neben anderen Zersetzungsprodukten Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glycerinsäure, Erythroglucinsäure, Gluconsäure, Mannonsäure und als Oxydationsprodukt der Weinsäure: Tartronsäure (s. S. 568). Auch eine Lösung von Kupferacetat — Barfoeds Reagens (s. S. 955) — wird durch Traubenzucker in der Wärme reduziert (Unterschied vom Dextrin und von der Maltose); ebenso erleidet auch Basisch-Wismutnitrat eine Reduktion, wenn es mit Natriumcarbonatlösung und Traubenzucker erwärmt wird. Eisenhydroxyd, sowie auch Eisenoxydsalze und Eisenchlorid werden durch Traubenzucker in Eisenoxydulverbindungen, Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium übergeführt. Wird die Lösung des Traubenzuckers in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung an einer Bleianode der Elektrolyse unterworfen, so wird primär Formaldehyd und +-Arabinose gebildet (W. Löb).

Mit Natrium-, Calcium- und Baryumoxyd verbindet sich der Traubenzucker zu Saccharaten, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind, z. B. $C^6H^{12}O^6 . CaO$, $C^6H^{12}O^6 . 2\,BaO$. Mit Chlornatrium vereinigt sich der Traubenzucker in mehreren Verhältnissen, wenn er damit in konzentrierter Lösung zusammengebracht wird. Die Verbindung $2\,C^6H^{12}O^6 + NaCl + H^2O$ scheidet sich oft beim Eindampfen von diabetischem Harn in sechsseitigen Doppelpyramiden oder Rhomboedern ab. Rechtsdrehend.

Über die Spaltung des Traubenzuckers durch Hefe s. S. 276, über die Umwandlung desselben durch sogenannte tierische Fermente S. 279.

Mit freiem Phenylhydrazin verbindet sich der Traubenzucker in wässeriger Lösung zu α- und β-Glycosehydrazon: $C^6H^{12}O^5 : N^2H . C^6H^5$ (Dextrosephenylhydrazin), welche in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich sind und aus letzterem sich in farblosen, bei 160° bzw. 141° schmelzenden Nadeln abscheiden. Durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure werden sie in ihre Komponenten gespalten. Linksdrehend.

Bei zweistündigem Erhitzen von 1 Tl. Traubenzucker, 1,5 Tln. Diphenylhydrazin und Alkohol auf 100° entsteht Glycosediphenylhydrazon: $C^6H^{12}O^5 : N^2(C^6H^5)^2$, kleine, farblose, bei 161 bis 162° schmelzende Prismen, sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Wird Traubenzucker oder Glycosehydrazon in wässeriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich linksdrehendes (in Eisessig- und in Pyridin-Alkohollösung) Glycosazon: $C^6H^{10}O^4(N^2H . C^6H^5)^2$, in gelben, rasch erhitzt, bei 204 bis 205° schmelzenden Kristallen ab. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Fruchtzucker, Mannose, Rohrzucker, Glycosamin und Isoglycos

amin. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das Glycosazon Isoglycosamin: $C^6H^{11}O^5.NH^2$, durch Einwirkung von starker Salzsäure schwach linksdrehendes Glycoson: $C^6H^{10}O^6$ (s. S. 962). Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure wird dieses Glycoson in — Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, verwandelt. Überführung von Dextrose in Lävulose — (E. Fischer).

Isoglycosamin: $C^6H^{11}O^5.NH^2$, bildet einen linksdrehenden Sirup, der durch Einwirkung von salpetriger Säure Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, liefert — Übergang von der Dextrose zur Lävulose — (E. Fischer). Durch Reduktion mit Natriumamalgam liefert das Isoglycosamin Mannamin: $C^6H^8(OH)^5NH^2$, Schmelzp. 139°, und Glucamin: $C^6H^8(OH)^5NH^2$, Schmelzpunkt 128°.

Glycosamin: $C^6H^{11}O^5.NH^2$, Amidodextrose, entsteht beim Erwärmen von Chitin (s. dort), sowie der damit identischen Pilzcellulose (siehe S. 901) mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei sich das Hydrochlorid in farblosen Nadeln ausscheidet. Glycosamin tritt auch auf bei der Hydrolyse vieler Eiweißstoffe, besonders des Mucins und anderer tierischer Schleimstoffe. Das freie Glycosamin bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche, bei 110° schmelzende Nadeln. Reduziert Fehlingsche Kupferlösung; liefert mit salpetriger Säure eine zuckerartige, nicht gärungsfähige Verbindung $C^6H^{12}O^6$: Chitose. Letztere wird durch Oxydation mit Bromwasser in die mit der Gluconsäure isomere Chitonsäure: $C^6H^{12}O^7$, durch Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure (s. S. 609) verwandelt (E. Fischer, Tiemann). Das Glycosamin und seine Salze sind rechtsdrehend. Mit Phenylisocyanat liefert es in alkalischer Lösung ein schwer lösliches Additionsprodukt, welches beim Kochen mit Essigsäure [von 20 Proz. in ein bei 210° schmelzendes Anhydrid übergeht.

Glycosoxim: $C^6H^{12}O^5:N.OH$, durch Einwirkung von $NH^2.OH$ auf Glycose darstellbar, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 136 bis 137° schmelzende Nadeln.

Chloralose: $C^8H^{11}Cl^3O^6$. Werden gleiche Teile Chloral und wasserfreie Glucose zwei Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so entstehen zwei isomere, rechtsdrehende Verbindungen der Formel $C^8H^{11}Cl^3O^6$. Man löst das Einwirkungsprodukt in Alkohol, versetzt diese Lösung zur Abscheidung von harzartigen Stoffen mit heißem Wasser und verdunstet die filtrierte Flüssigkeit. Die zunächst auskristallisierende β-Chloralose (Parachloralose) bildet glänzende, bei 230° schmelzende Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Die α-Chloralose kristallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, die bei 187° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die α-Chloralose ist unzersetzt flüchtig. Durch verdünnte Säuren wird sie in Glucose und Chloral zersetzt. α-Chloralose ist arzneilich empfohlen (Heffter, Henriot, Richet).

Spez. Gew. wässeriger Traubenzuckerlösungen bei 17,5° nach Salomon.

Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Spez. Gew.	Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Spez. Gew.	Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Spez. Gew.
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
20	1,0762	40	1,1494	60	1,2218

Erkennung. Zur Erkennung des Traubenzuckers dient besonders das Osazon, sowie die stark reduzierende Einwirkung, welche derselbe auf alkalische Kupferlösung, auf Kupferacetatlösung und auf Basisch-Wismutnitrat in alkalischer Lösung ausübt (s. den Nachweis im Harn).

Anwendung. Der käufliche Traubenzucker findet sowohl in fester Form als auch als Stärkesirup vielfache Anwendung. Die Hauptmengen dienen zum Gallisieren und Petiotisieren des Weines, als Malzsurrogat bei der Herstellung des Bieres, sowie in gebrannter Form (Caramel, Zuckercouleur) zum Braunfärben von Bier, Wein, Branntwein usw. Kleinere Mengen davon finden an Stelle von Honig Verwendung zu Backwerken, Konfitüren, Bonbons, Tafelsenf usw.

Prüfung. Bei der Wertschätzung des käuflichen Traubenzuckers und des Stärkesirups ist auf folgendes zu achten: Äußeres, Farblosigkeit (klare, blanke Beschaffenheit beim Capillairsirup), Geruchlosigkeit, rein süßer Geschmack, Aschengehalt (etwa 0,5 Proz.), Wassergehalt (durch allmähliches Erhitzen auf 100°, mit oder ohne Zusatz einer gewogenen Menge ausgeglühten Seesandes), klare Löslichkeit in Wasser und möglichst vollständige Löslichkeit in Alkohol von 70 Vol.-Proz., neutrale Reaktion, Gehalt an reinem Traubenzucker und an Dextrinen.

Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Traubenzucker werde in annähernd 1 proz. Lösung nach Allihn oder Wein (s. unten) ausgeführt. Die Bestimmung des Dextrins bzw. der nicht vergärbaren Stoffe geschieht gewöhnlich aus der Differenz [100 — (Proz. $C^6H^{12}O^6$ + Proz. Wasser + Proz. Asche)]. Soll das Dextrin direkt bestimmt werden, so verfahre man, wie S. 940 angegeben.

Nachweis des Traubenzuckers im Harn.

a) Qualitativ.

Zum qualitativen Nachweis von Traubenzucker im Harn dienen verschiedene Methoden, von denen die gebräuchlichsten und zuverlässigsten im nachstehenden erörtert werden mögen, Methoden, bei denen die sehr geringen Spuren von Traubenzucker, die in jedem normalen Harn, neben Spuren von Pentosen (s. S. 309), enthalten sind, nicht in Betracht kommen.

Eine vorübergehende Ausscheidung von Traubenzucker im Harn kann auch durch reichlichen Genuß zuckerreicher Nahrungsmittel, alkoholischer Getränke, sowie mancher Arzneimittel bedingt werden. Bei *Diabetes mellitus* ist die Traubenzuckerausscheidung eine dauernde, meist mit dem Auftreten anderer Störungen im Gesamtorganismus verbundene.

Bei der Untersuchung des Harns auf Traubenzucker ist zu berücksichtigen, daß der am Morgen entleerte Harn in den leichteren Fällen von Diabetes nur wenig oder fast gar keinen Zucker enthält. Letzteres ist in größerem Umfange mittags und abends, nach den größeren Mahlzeiten bzw. nach dem Genuß von Kohlehydraten, der Fall.

Ein diabetischer Harn kennzeichnet sich meist zunächst durch ein hohes spez. Gew. (über 1,02), sowie durch eine mehr oder minder starke Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles nach rechts. Die Menge des innerhalb von 24 Stunden gelassenen Urins pflegt bei Diabetes eine sehr große (4 bis 6 Liter) zu sein; die Farbe desselben ist meist eine abnorm helle, häufig blaßgrünlichgelbe.

Vor der weiteren Prüfung des Harns auf Traubenzucker ist zunächst die Abwesenheit von Eiweiß und von Schwefelwasserstoff zu konstatieren, bzw. bei deren Vorhandensein sind dieselben zuvor abzuscheiden. Zu diesem Zwecke erhitze man 10 ccm filtrierten Harns in einem Reagenzglase zum Kochen und füge einige Tropfen Salpetersäure von 25 Proz. zu. Bei Abwesenheit von Eiweiß bleibt die Flüssigkeit klar, wogegen anderenfalls sofort oder nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag entsteht. Ist letzteres der Fall, so behandle man die zur Prüfung auf Traubenzucker zu verwendende Harnmenge in gleicher Weise, filtriere das ausgeschiedene Eiweiß ab und neutralisiere das Filtrat mit verdünnter Natronlauge. Auch durch vorsichtigen Zusatz von wenig verdünnter Essigsäure zu dem zum Kochen erhitzten Harn (s. Eiweißnachweis) kann derselbe von Eiweiß befreit werden.

Um die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in dem zu prüfenden Harn zu konstatieren, versetze man eine Probe desselben mit einigen Tropfen Bleiessig. Eine hierdurch eintretende braunschwarze oder schwarze Färbung dokumentiert das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff. In letzterem Falle versetze man den betreffenden Harn vor der Prüfung auf Traubenzucker mit etwas fein verteiltem Bleiweiß, schüttele ihn damit einige Zeit und filtriere alsdann.

Stark gefärbter Harn ist vor der Prüfung auf Traubenzucker durch Schütteln mit etwas reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle zu entfärben. Die Entfärbung kann auch derartig bewirkt werden, daß 100 ccm des schwach sauer reagierenden Harns mit 10 ccm Bleiessig versetzt werden und aus 50 ccm des Filtrats dann der Bleiüberschuß durch Zusatz von 5 ccm gesättigter Natriumcarbonat- oder Natriumphosphatlösung und abermaliges Filtrieren wieder entfernt wird (12 Tle. des letzteren Filtrats entsprechen dann 10 Tln. des ursprünglichen Harns).

Nachweis des Traubenzuckers:

1. Die Methode von Trommer oder von Fehling, beruhend auf der durch Traubenzucker bewirkten Reduktion einer alkalischen Kupferlösung. Die Bereitung der letzteren, der sogenannten Fehlingschen Kupferlösung, geschieht in folgender Art: 34,67 g[1]) reinen zerriebenen, durch Pressen zwischen Fließpapier von anhaftender Feuchtigkeit befreiten Kupfervitriols löse man in etwa 200 bis 300 ccm destillierten Wassers auf und verdünne alsdann die Lösung auf genau 500 ccm (Lösung I). In einem anderen 500 ccm fassenden Gefäße löse man alsdann 60 g reinen, käuflichen, in Stangen gegossenen Ätznatrons von 85 Proz. NaOH in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser, füge dieser Lauge eine Lösung von 173 g reinen, kristallisierten Kalium-Natriumtartrats in etwa 300 ccm Wasser zu und verdünne dann diese Flüssigkeit mit Wasser ebenfalls genau auf 500 ccm (Lösung II). Letztere Lösung kann auch in der Weise hergestellt werden, daß man 173 g fein zerriebenen Kalium-Natriumtartrats in 340 g offizineller, möglichst kohlensäurefreier Natronlauge von 15 Proz. NaOH auflöst und diese Lösung dann genau zu 500 ccm mit Wasser verdünnt. Die auf diese Weise bereiteten Lösungen sind gesondert in wohl verschlossenen Gefäßen aufzubewahren und unmittelbar vor dem Gebrauche zu gleichen Volumen miteinander zu mischen.

---

[1]) Soll die Fehlingsche Lösung nur zur qualitativen Prüfung auf Traubenzucker dienen, so genügt es, wenn obige Menge nur annähernd genau abgewogen wird, wogegen zur quantitativen Benutzung eine genaue Abwägung erforderlich ist.

Vor einer jeden Anwendung der Fehlingschen Lösung versäume man nicht, dieselbe auf ihre normale Beschaffenheit zu prüfen! Zu diesem Zwecke verdünne man 10 ccm der fertigen Lösung mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser und erhitze einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn hierbei die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, also durchaus keine Abscheidung von rotem Kupferoxydul eintritt, ist die Lösung zur Prüfung von Traubenzucker anwendbar!

Um einen Harn auf Traubenzucker zu prüfen, erhitze man in einem Reagenzglase 5 bis 10 ccm Fehlingscher Lösung zum Kochen, füge ein gleiches Volum des zuvor filtrierten, schwefelwasserstoff- und eiweißfreien Harns zu und koche das Gemisch noch einmal auf. Bei Gegenwart von Traubenzucker tritt eine mehr oder minder starke Rotfärbung infolge einer Abscheidung von rotem Kupferoxydul ein, während anderenfalls das Gemisch keine Veränderung erleidet.

Da unter Umständen auch größere Mengen von Harnsäure und von Kreatinin schwach reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung einwirken, ebenso der nach dem Genuß von Rheum, Kairin, von Chinin in größeren Dosen, von Terpentinöl und besonders von Chloralhydrat gelassene Harn, letzterer infolge seines Gehalts an Urochloralsäure (s. S. 356), durch ein schwaches Reduktionsvermögen ausgezeichnet ist, so führe man zur Bestätigung der beobachteten Reduktion noch die Böttchersche bzw. Nylandersche Probe und die Gärungsprobe, sowie nötigenfalls auch die Bleiprobe und die Polarisationsprobe aus.

2. Die Böttchersche Methode des Nachweises von Traubenzucker beruht auf der Reduktion von Basisch-Wismutnitrat in alkalischer Lösung. Chloralharn, Harnsäure und andere Harnbestandteile sind unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung. Zu diesem Zwecke versetzt man 10 ccm des zu prüfenden, eiweiß- und schwefelwasserstofffreien (s. oben) Harns mit dem gleichen Volum einer kalt gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat (etwa 1 Tl. kristallisierten Salzes auf 2 Tle. Wasser), fügt etwas Basisch-Wismutnitrat hinzu (etwa eine kleine Messerspitze voll) und kocht einige Minuten lang. Die Anwesenheit von Traubenzucker zeigt sich alsdann, je nach der Menge desselben, durch eine Grau- bis Schwarzfärbung des Wismutsalzes an. Bei sehr geringen Zuckermengen wende man möglichst wenig Wismutsubnitrat an, damit die eintretende geringe Reduktion nicht durch den vorhandenen Überschuß weißen Salzes verdeckt werde. Läßt man die in obiger Weise behandelte Probe ruhig stehen, so setzt sich meist das unveränderte Wismutsalz zunächst zu Boden, und hierauf lagert sich dann das reduzierte Salz in Gestalt eines grau- bis samtschwarzen Ringes ab.

Sehr gut gelingt auch obige Reaktion unter Anwendung einer alkalischen Lösung von Wismuttartrat. Letztere wird nach Nylander erhalten, indem man 2 g Basisch-Wismutnitrat mit 4 g Kalium-Natriumtartrat verreibt und die Mischung bei gelinder Wärme in 100 g Natronlauge von 10 Proz. NaOH auflöst. Die Lösung werde nach dem Absetzen und Filtrieren in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Um mit dieser Lösung einen Harn auf Zucker zu prüfen, versetze man 10 ccm eiweiß- und schwefelwasserstofffreien Harns mit 1 ccm Wismutlösung und erhitze die Mischung zwei bis fünf Minuten zum Sieden. Bei Anwesenheit von Traubenzucker (noch von 0,025 Proz.) tritt Braun- bis Schwarzfärbung der Mischung ein.

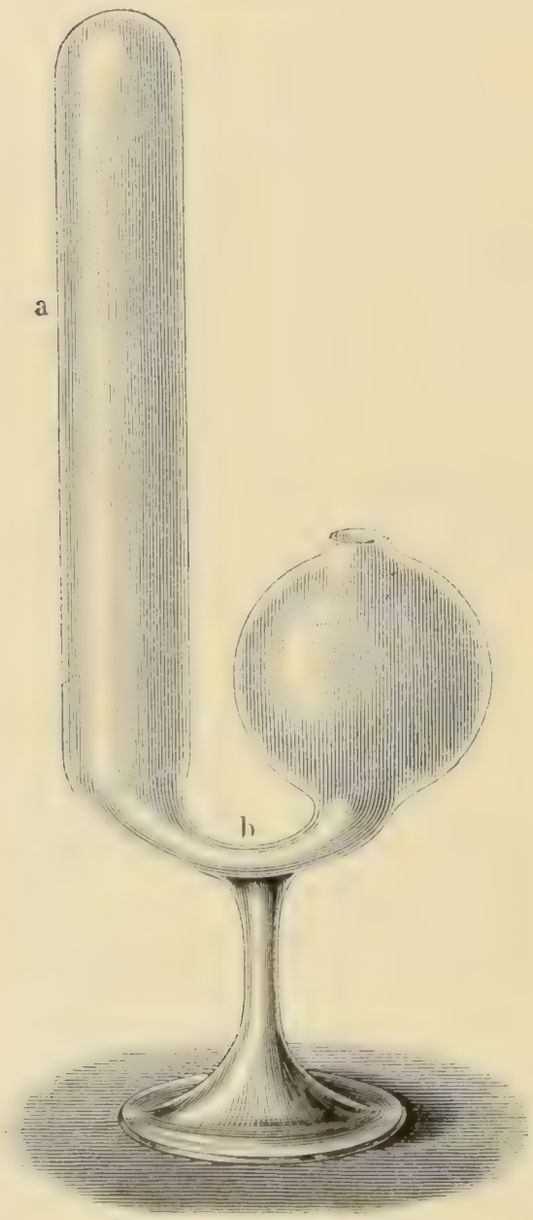
Die alkalische Wismuttartratlösung werde vor dem Gebrauch auf ihre normale Beschaffenheit geprüft und zu diesem Zwecke nach der Verdünnung mit der zehnfachen Menge Wasser einige Minuten lang gekocht.

Es trete hierbei weder Färbung noch Abscheidung von reduziertem Wismut ein!

Da der nach dem Genuß von Sulfonal und von anderen Arzneimitteln (s. oben) gelassene Harn unter Umständen auch eine Dunkelfärbung bei Ausführung der Böttcherschen und der Nylanderschen Probe hervorrufen kann, so führe man bei obwaltenden Zweifeln, zum endgültigen Nachweise von Traubenzucker noch die Gärungsprobe, die Bleiprobe und die Polarisationsprobe aus.

3. Gärungsprobe. Etwa 20 ccm des zu prüfenden Harns werden (ohne vorherige Entfärbung) mit etwas fein verteilter, zuckerfreier Preßhefe oder sonstiger reiner Hefe gleichmäßig gemischt, in den kleinen Gärungsapparat (Fig. 92) gebracht und damit das Rohr *a* vollständig angefüllt. Letzteres wird dann bei *b* durch ein kleines Tröpfchen Quecksilber abgeschlossen und 12 bis 24 Stunden lang bei 20 bis 25° beiseite gestellt. Enthält der Harn Traubenzucker, so tritt nach kürzerer oder längerer Zeit alkoholische Gärung ein und sammelt sich infolgedessen in *a* Kohlensäureanhydrid an. Zur Prüfung der Reinheit und der Gärungsfähigkeit der angewendeten Hefe beschicke man in derselben Weise einen zweiten Apparat mit Traubenzuckerlösung von 1 bis 2 Proz. und einen dritten Apparat mit Wasser, je unter Zufügung einer kleinen Menge derselben Hefe. Ist die Hefe für obigen Zweck brauchbar, so trete im ersteren Falle Kohlensäureentwickelung ein, im letzteren dagegen nicht.

Fig. 92.



Natürliche Größe.

Fig. 93.

An Stelle obiger Gärungsapparate können auch kleine, etwa 1 cm weite Reagenzgläser (*a*, Fig. 93) Verwendung finden, die man mit dem Harn-Hefegemisch vollständig anfüllt, dann den mit einem engen, U-förmig gebogenen Rohre (*b*) versehenen Stopfen derartig eindrückt, daß in *a* keine Luft ein-

dringt und hierauf das Reagenzglas in der durch Fig. 93 illustrierten Stellung 12 bis 24 Stunden lang bei 20 bis 25° in ein Becherglas stellt.

Der zu prüfende Harn darf nicht alkalisch reagieren. Sollte letzteres der Fall sein, so säure man den Harn mit Weinsäurelösung schwach an. Die Gärungsprobe, in obiger Weise ausgeführt, ist die sicherste Reaktion zum Nachweis des Traubenzuckers im Harn.

4. Das Verhalten im Polarisationsapparat (s. S. 981). Traubenzuckermengen von 0,2 Proz. sind hierdurch im Harn sicher nicht mehr nachweisbar.

5. Bleiprobe. Man mischt 10 ccm Harn oder mehr mit Bleiacetatlösung im Überschuß (d. h. bis durch weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht), filtriert, fügt zu dem Filtrat Ammoniak bis zur bleibenden Fällung und erwärmt im kochenden Wasserbade. Bei Gegenwart von Traubenzucker (noch von 0,2 Proz.) nimmt der Niederschlag eine rosa- bis fleischrote Färbung an (Rubner).

Zur weiteren Charakterisierung des Traubenzuckers im Harn sind besonders noch die Proben von Knapp und von Sachsse, sowie die Prüfung des Verhaltens gegen Phenylhydrazin im Gebrauch. Erstere Proben beruhen darauf, daß Cyanquecksilber bzw. Quecksilberjodid-Jodkalium in alkalischer Lösung durch Traubenzucker in der Siedehitze zu metallischem Quecksilber reduziert werden, der mit den betreffenden Lösungen versetzte Harn bei Gegenwart von Traubenzucker in der Wärme somit eine Graufärbung erleidet.

Die Knappsche Quecksilberlösung wird bereitet, indem man 10 g Cyanquecksilber in Wasser löst, 100 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,145 zusetzt und die Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt.

Die Sachssesche Quecksilberlösung wird erhalten durch Lösen von 1,8 g Quecksilberjodid und 2,5 g Jodkalium in wenig Wasser, Versetzen der Flüssigkeit mit 8 g Kalihydrat (*fusum*) und Verdünnen der Mischung auf 100 ccm. Zweckmäßiger dürfte es sein, das Quecksilberjodid und Jodkalium, sowie das Kalihydrat gesondert zu je 50 ccm zu lösen und diese Lösungen dann zum Gebrauch zu gleichem Volum zu mischen.

Phenylhydrazinprobe. Die Phenylhydrazinprobe hat für den Nachweis eines pathologischen Zuckergehalts im Harn an Wert verloren, als nach Moritz, Roos u. a. auch normaler Harn Kristalle liefern kann, die das Aussehen des Phenylglucosazons haben. Es ist daher stets die Menge des gebildeten Glucosazons zu berücksichtigen und dasselbe durch den Schmelzpunkt 204 bis 205° bei raschem Erhitzen, sowie durch die Linksdrehung in Eisessiglösung oder in einer Lösung von 1 Tl. Pyridin und 1,5 Tln. Alkohol zu kennzeichnen.

Zur Ausführung der Phenylhydrazinprobe werden 50 ccm eiweißfreien Harns mit der klaren Lösung von 2 g reinen salzsauren Phenylhydrazins und 5 Tln. Natriumacetats in 20 g Wasser versetzt, die Mischung dann $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf erkalten gelassen. Das Phenylglucosazon scheidet sich dann in kleinen gelben Kristallen oder in gelben amorphen Massen aus. Rein kristallinisch resultiert das Phenylglucosazon meist, wenn man die Phenylhydrazin-Harnmischung, nach Zusatz von etwas Essigsäure, nur bis zur beginnenden Trübung erwärmt und sie dann einige Stunden beiseite stellt. Um das Phenylglucosazon zu reinigen, sammele man dasselbe auf einem kleinen Filter, wasche es mit kaltem Wasser und dann mit absolutem Alkohol oder Chloroform, worin dasselbe unlöslich ist, aus und kristallisiere es schließlich aus Alkohol von 60 Vol.-Proz. oder aus siedendem Aceton um.

Zur Trennung von Glucosazon und Pentosazon (Arabinosazon) ziehe man das aus dem Harn abgeschiedene Osazongemisch mit Wasser von 60° aus. Hierin ist das optisch inaktive Arabinosazon (s. S. 308) leicht löslich, Glucosazon dagegen fast unlöslich.

b) Quantitativ.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn geschieht entweder auf gewichts- oder maßanalytischem Wege mittels Fehlingscher Kupferlösung oder durch Zirkumpolarisation.

Da die Menge des im Harn auftretenden Traubenzuckers zu den verschiedenen Tageszeiten eine verschieden große ist (s. S. 969), so verwende man zur quantitativen Bestimmung einen Teil des innerhalb von 24 Stunden gesammelten Harns.

I. Bestimmung mittels Fehlingscher Kupferlösung.

Man nahm früher an, daß die Reduktion der Fehlingschen Kupferlösung durch Traubenzucker nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis stattfinde, da 1 Mol. Traubenzucker annähernd ausreicht, um die in 5 Mol. Kupfersulfat enthaltene Menge von Kupferoxyd zu Kupferoxydul in alkalischer Lösung zu reduzieren. Da nach dieser Annahme 1 Mol. $C^6H^{12}O^6$ 5 Mol. $CuSO^4 + 5\,H^2O$ reduziert, so würden 34,67 g $CuSO^4 + 5\,H^2O$, welche nach obigen Angaben (S. 970) in 1 Liter Fehlingscher Lösung enthalten sind, durch 5 g $C^6H^{12}O^6$ reduziert werden:

$$5\,[CuSO^4 + 5\,H^2O] : C^6H^{12}O^6 = 34{,}67 : x; \quad x = 5{,}0,$$
$$(1248) \qquad (180)$$

oder 1 ccm obiger Fehlingscher Lösung würde 0,005 g Traubenzucker entsprechen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die bei der Einwirkung von Traubenzucker auf alkalische Kupferlösung gefundenen Reduktionswerte mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis nichts zu tun haben, sondern daß das Reduktionsverhältnis nur für ganz bestimmte Bedingungen und für ganz bestimmte Konzentration der Kupfer- und der Zuckerlösung ein konstantes ist. Ändern sich diese Bedingungen, so ändert sich auch das zwischen dem Traubenzucker und der alkalischen Kupferlösung obwaltende Reduktionsverhältnis. Zur Erzielung genauer Resultate ist es daher bei der Bestimmung des Traubenzuckers mittels Fehlingscher Kupferlösung erforderlich, unter ganz bestimmten Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen, sowie unter Zugrundelegung bestimmter, empirisch ermittelter Reduktionswerte zu arbeiten.

A. Gewichtsanalytisch. 1. Nach Märcker. Behufs gewichtsanalytischer Bestimmung des Traubenzuckers im Harn bringe man in ein mit 100 ccm-Marke versehenes Becherglas 25 ccm Fehlingscher Lösung (je 12,5 ccm der Lösungen I und II, s. S. 970), füge hierzu 10 ccm des zu prüfenden eiweiß- und schwefelwasserstofffreien, filtrierten Harns (oder einer anderen, etwa 1proz. Traubenzuckerlösung) und hierauf so viel Wasser, daß das Becherglas bis zur 100 ccm-Marke angefüllt wird. Ist der Harn stark gefärbt, so entfärbe man ihn zuvor durch etwas reine Tierkohle. Das Becherglas werde sodann, bedeckt mit einem Uhrglase, in ein Wasserbad so tief eingesenkt, als es von obigem Gemisch angefüllt ist, und 20 Minuten lang in dem kochenden Wasser des Wasserbades erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul werde hierauf sofort auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwa 300 ccm kochenden Wassers ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel oder im Roseschen Tiegel, nach dem Verbrennen des Filters, im

Wasserstoffstrome geglüht (s. I. anorg. Tl., S. 283) und schließlich das nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome zurückbleibende metallische Kupfer gewogen.

Der zu prüfende Harn darf zu obiger Bestimmung nicht mehr als 1,2 Proz. Traubenzucker enthalten. Enthält derselbe mehr davon, stellt sich daher bei obiger Bestimmung heraus, daß die in 25 ccm Fehlingscher Lösung enthaltene Kupfermenge nicht ausreicht, so ist der Harn zuvor so weit mit Wasser zu verdünnen, daß sein Gehalt an Traubenzucker 1 bis 1,2 Proz. beträgt. Diese Verdünnung ist bei der Berechnung natürlich zu berücksichtigen. Enthält der zu prüfende Harn wesentlich weniger als 1 Proz. Traubenzucker, so ist zur Bestimmung an Stelle von 10 ccm ein entsprechend größeres Harnquantum anzuwenden.

Aus der Menge des ermittelten metallischen Kupfers ergibt sich die entsprechende Quantität Traubenzucker nach nachstehender, von M. Märcker, unter Berücksichtigung der durch die Filtration durch Papier und durch die Reduktion im Wasserstoffstrome bedingten Fehler, aufgestellten Tabelle:

0,196	g	gefundenen	Kupfers	entsprechen	0,1111 g $C^6H^{12}O^6$
0,1947	g	„	„	„	0,110 g „
0,1885	g	„	„	„	0,105 g „
0,182	g	„	„	„	0,100 g „
0,1751	g	„	„	„	0,095 g „
0,1679	g	„	„	„	0,090 g „
0,1604	g	„	„	„	0,085 g „
0,1525	g	„	„	„	0,080 g „
0,1444	g	„	„	„	0,075 g „
0,1358	g	„	„	„	0,070 g „
0,127	g	„	„	„	0,065 g „
0,1178	g	„	„	„	0,060 g „
0,1082	g	„	„	„	0,055 g „
0,0983	g	„	„	„	0,050 g „

Sollte die gefundene Kupfermenge zwischen zwei der vorstehenden Zahlen liegen, so ist das entsprechende Traubenzuckerquantum leicht durch Rechnung, unter Berücksichtigung der zunächst liegenden Zahlen obiger Tabelle, zu finden. Hätten 10 ccm Harn z. B. 0,1895 g Kupfer geliefert, so betrüge der Zuckergehalt 0,1058 g oder 1,058 Proz.

0,1947 g Cu entsprechen nach obiger Tabelle 0,110 g $C^6H^{12}O^6$; 0,1885 g Cu entsprechen 0,105 g $C^6H^{12}O^6$, mithin sind 0,1947 — 0,1885 oder 0,0062 g Cu = 0,005 g $C^6H^{12}O^6$, oder 0,001 g Cu = 0,0008 g $C^6H^{12}O^6$. Die gefundenen 0,1895 g Cu entsprechen somit 0,1058 g $C^6H^{12}O^6$.

2. Nach Allihn. In ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas bringe man je 30 ccm Allihnscher Seignettesalzlösung und Kupfersulfatlösung (s. S. 977) und erhitze die Mischung auf dem Drahtnetz oder Sandbade zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit läßt man dann 25 ccm des eiweiß- und schwefelwasserstofffreien Harns (oder einer anderen, etwa 1proz. Traubenzuckerlösung) zufließen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtiert das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtrieren bedient man sich eines Asbestfilterröhrchens (Fig. 94). Zur Herstellung desselben zieht man ein Stück schwer schmelzbaren Glasrohres (Verbrennungsrohr) an dem einen Ende etwa zur halben Weite aus, bringt in den weiteren, etwa 10 cm langen Teil bei *a* einen kleinen Pfropfen aus Glaswolle oder ein kleines Stück feines Platindrahtnetz und füllt dann das Röhrchen 1 bis 1,5 cm hoch mit frisch ausgeglühtem, langfaserigem, weichem Asbest. Der Asbest darf weder zu locker noch zu fest gestopft sein. Meist tut man gut,

auf den ziemlich fest gedrückten Asbest noch einen kleinen, ganz lockeren Asbestpfropfen zu setzen, in welchem sich dann das Kupferoxydul beim Filtrieren verteilt.

Das fertige Filtrierröhrchen wird dann zunächst mit der Gasflamme vorsichtig, indem man gleichzeitig einen trockenen Luftstrom durchsaugt, zur Entfernung aller Feuchtigkeit erhitzt und, nach dem Erkalten im Exsikkator, gewogen. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird alsdann mit Hilfe eines aufgesetzten kleinen Trichterchens auf das Asbestfilter gebracht und das abgeschiedene Kupferoxydul mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Behufs schnellerer Filtration kann man das Röhrchen mit einer Saugvorrichtung in Verbindung setzen (s. I. anorg. Tl., S. 36 und 37). Um das Trocknen zu beschleunigen, wäscht man das Asbestfilter schließlich mit Alkohol und mit Äther aus. Nach dem Trocknen spannt

Fig. 94.

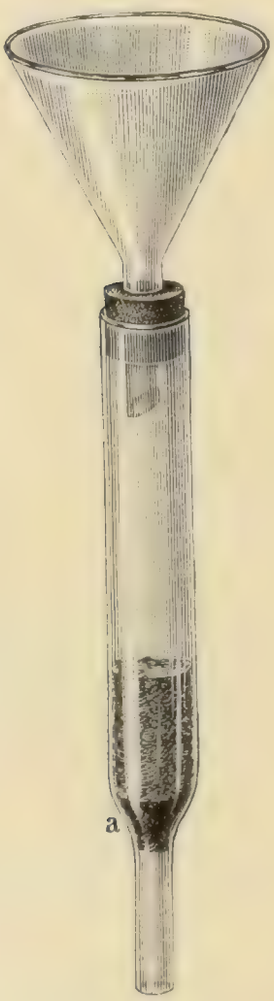


Fig. 95.

man das Filtrierröhrchen geneigt ein, leitet einen Strom trockenen Wasserstoffgases hindurch und erhitzt den Asbestpfropfen (nicht die Glaswolle) gelinde mit der Gasflamme, bis das Kupferoxydul vollständig zu Kupfer reduziert ist, was leicht an der Färbung zu erkennen ist. Hierauf läßt man das Röhrchen im Wasserstoffstrome erkalten, bringt es in einen Exsikkator, läßt es noch eine Viertelstunde darin stehen und wägt alsdann. Die Menge des Traubenzuckers ist dann unter Zugrundelegung nachstehender Tabelle zu berechnen.

An Stelle des Filtrierröhrchens (Fig. 94) kann zweckmäßig auch ein mittels eines Kautschukringes (*b*) in eine Saugflasche (*c*) eingepaßter Porzellan- oder Platintiegel (*a*, Fig. 95), dessen Boden siebartig durchlöchert ist (Goochscher Tiegel), Verwendung finden. Den Boden eines derartigen Tiegels bedeckt man mit einer gleichmäßigen, filtrierpapierdicken Asbestschicht, indem man langfaserigen, weichen Asbest mit Wasser wiederholt anschüttelt, die feinen Partikelchen abschlämmt und dann nur die langen Fasern mit Hilfe einer bei *c* angebrachten Saugvorrichtung auf den Boden des Tiegels festsaugt. Hierauf wird der Tiegel aus der Saugflasche herausgenommen, vorsichtig getrocknet, mit durchbohrtem Deckel versehen, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Alsdann paßt man den Tiegel wieder in die Saugflasche *c* ein, sammelt das Kupferoxydul in demselben, wäscht es,

wie oben angegeben, aus, glüht es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (s. I. anorg. Tl., S. 283), läßt das gebildete Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Letztere Operationen sind bis zur Erzielung eines konstanten Gewichts zu wiederholen.

Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg
10	6,1	130	66,2	250	129,2	370	195,7
20	11,0	140	71,3	260	134,6	380	201,4
30	16,0	150	76,5	270	140,0	390	207,1
40	20,9	160	81,7	280	145,5	400	212,9
50	25,9	170	86,9	290	151,0	410	218,7
60	30,8	180	92,1	300	156,5	420	224,5
70	35,8	190	97,3	310	162,0	430	230,4
80	40,8	200	102,6	320	167,5	440	236,3
90	45,9	210	107,9	330	173,1	450	242,2
100	50,9	220	113,2	340	178,7	460	248,1
110	56,0	230	118,5	350	184,3		
120	61,1	240	123,9	360	190,0		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (s. oben).

Zur obigen Traubenzuckerbestimmung nach Allihn ist eine besondere Seignettesalzlösung — Allihnsche Seignettesalzlösung — erforderlich: 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat zu 500 ccm. Die Kupfersulfatlösung: 34,67 g $CuSO^4 + 5\,H^2O$: 500 ccm, entspricht der von Fehling.

3. Nach E. Wein. Um bei der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers im Harn oder in anderen Flüssigkeiten die gewöhnliche Fehlingsche Kupferlösung (s. S. 970) verwenden zu können, verfährt man genau nach dem Verfahren von Allihn (s. oben), nur wird das Gemisch aus Fehlingscher Kupferlösung und Harn oder einer anderen etwa einprozentigen Traubenzuckerlösung zwei Minuten lang im Kochen erhalten. 50 ccm der frisch gemischten Fehlingschen Kupferlösung werden daher zunächst zum Sieden erhitzt, hierauf 25 ccm Harn oder Traubenzuckerlösung zugefügt, dann das Gemisch noch zwei Minuten lang gekocht und das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort auf dem Asbestfilter gesammelt. Die Menge des Traubenzuckers ist schließlich unter Zugrundelegung der nachstehenden, von E. Wein aufgestellten Tabelle zu berechnen (s. f. S.)

Die Zwischenwerte sind leicht durch Rechnung zu finden (s. S. 975).

4. Nach E. Rupp und F. Lehmann. Die Methode der Traubenzuckerbestimmung von Allihn-Wein läßt sich dadurch vereinfachen, daß man die Menge des reduzierten Kupfers nicht direkt, sondern indirekt bestimmt, indem man die Menge des unverändert gebliebenen Kupfersulfats durch eine jodometrische Restbestimmung ermittelt.

α) Titerstellung. 30 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung (s. S. 970) werden in einem Kolben mit 40 ccm Wasser vermischt, dann zwei Minuten lang im Sieden erhalten und die vollständig klare Flüssigkeit hierauf durch Einstellen in kaltes Wasser rasch abgekühlt. Alsdann gieße man dieselbe in eine Lösung von 3 g Jodkalium in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bringe den Rest der Kupferlösung durch Nachspülen

Tabelle von E. Wein.

Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduz. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg
15	7,0	130	65,1	245	125,5	360	188,9
20	9,5	135	67,7	250	128,3	365	191,8
25	12,0	140	70,3	255	131,1	370	194,7
30	14,6	145	73,9	260	133,7	375	197,6
35	17,1	150	75,5	265	136,4	380	200,5
40	19,6	155	78,2	270	139,1	385	203,4
45	22,1	160	80,8	275	141,9	390	206,3
50	24,6	165	83,4	280	144,6	395	209,1
55	27,2	170	86,0	285	147,3	400	212,0
60	29,7	175	88,6	290	150,0	405	214,9
65	32,2	180	91,2	295	152,8	410	217,8
70	34,7	185	93,8	300	155,6	415	220,7
75	37,3	190	96,4	305	158,3	420	223,6
80	39,8	195	99,1	310	161,1	425	226,5
85	42,3	200	101,7	315	163,9	430	229,4
90	44,8	205	104,4	320	166,7	435	232,4
95	47,4	210	107,0	325	169,4	440	235,3
100	49,9	215	109,7	330	172,2	445	237,6
105	52,4	220	112,3	335	175,0	450	240,6
110	54,9	225	115,0	340	177,8	455	243,5
115	57,5	230	117,6	345	180,6	460	246,5
120	60,0	235	120,2	350	183,3	465	249,4
125	62,5	240	122,9	355	186,1	470	252,4

mit wenig Wasser in die Jodkaliumlösung und lasse unter öfterem Umschwenken zwei Minuten lang stehen. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung ermittelt (siehe I. anorg. Tl., S. 988). Diese Bestimmung, bei welcher nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung zu notieren ist, ist nur eine einmalige, da der Titer der frisch gemischten Fehlingschen Lösung beständig ist.

β) Eigentliche Bestimmung. 30 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung (s. S. 970) werden in einem Kolben mit 25 ccm Wasser verdünnt und auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Hierauf werden 10 ccm eiweiß- und schwefelwasserstofffreien Harns von annähernd 1 Proz. Traubenzuckergehalt zugefügt, alsdann wird das Gemisch noch zwei Minuten lang gekocht und hierauf die noch deutlich blaugefärbte[1]) Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Das erkaltete Reduktionsgemisch wird alsdann, ohne auf etwas suspendiertes Kupferoxydul Rücksicht zu nehmen, von dem abgesetzten Kupferoxydul in eine Lösung von 2 g Jodkalium in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure abgegossen, das restierende Kupferoxydul mit wenig Wasser nachgespült und auch diese Flüssigkeit der Jodkaliumlösung zu-

[1]) Ist die Flüssigkeit nicht mehr blau gefärbt, so enthielt der Harn mehr als 1 Proz. Traubenzucker; es ist dann bei einer zweiten Bestimmung weniger als 10 ccm davon anzuwenden.

gesetzt. Nach zwei Minuten langem Stehen (unter öfterem Umschütteln) wird das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter schließlichem Zusatz von Stärkelösung (bis zum Verschwinden der Blaufärbung) bestimmt. Werden hierzu mehr als 25 ccm $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung verbraucht, so setze man, nachdem 25 bis 26 ccm davon zugefügt sind, nochmals 2 g Jodkalium zu und titriere dann zu Ende.

Subtrahiert man die bei β) verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung von den bei α) erforderlich gewesenen, so entspricht die Differenz der Menge Kupfer, die als Kupferoxydul durch die angewendeten 10 ccm Harn zur Ausscheidung gelangte: 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,0127 g Jod = 0,00636 g Cu, s. I. anorg. Tl., S. 988. Die so gefundene Kupfermenge ist schließlich nach der Tabelle von E. Wein (s. oben) auf Traubenzucker zu berechnen.

Waren z. B. nach α) 41,3 ccm, nach β) 12 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so waren $29{,}3 \times 0{,}006\,36 = 0{,}186\,35$ g Cu ausgeschieden, entsprechend 0,0944 g Traubenzucker in 10 ccm Harn = 0,944 Proz.

B. Maßanalytisch. Bei der maßanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers mittels Fehlingscher Kupferlösung ist es zur Erzielung genauer Resultate erforderlich, daß das Quantum zuckerhaltiger Flüssigkeit, welches zur vollständigen Reduktion der angewendeten Kupferlösung nötig ist, mit einem Male der letzteren zugefügt werde. Geschieht der Zusatz der zuckerhaltigen Flüssigkeit zu der Kupferlösung nur allmählich, wie dies bei den gewöhnlichen Titrationen der Fall zu sein pflegt, so ist das erzielte Resultat ein unrichtiges, da die ersten Cubikcentimeter stärker reduzieren, als die zuletzt zugefügten. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, verfahre man in folgender Weise: In sechs dünnwandige, 3 cm weite, I bis VI signierte Reagenzgläser bringe man genau je 5 ccm Fehlingscher Kupferlösung[1]), füge alsdann zu dem Inhalt des ersten Glases (I) aus einer Bürette 1 ccm des zu prüfenden, eiweiß- und schwefelwasserstofffreien, filtrierten Harns, zu dem Inhalt des zweiten Glases (II) 2 ccm, des dritten (III) 3 ccm, des vierten (IV) 4 ccm, des fünften (V) 5 ccm und des sechsten (VI) 6 ccm desselben Harns. Hierauf verdünne man den Inhalt der sechs Reagenzgläser mit Wasser je bis zu 25 ccm, senke diese sechs Reagenzgläser nach dem Umschütteln in kochendes Wasser ein, lasse sie darin 15 Minuten lang stehen und sehe dann zu, bei welchem derselben eine vollständige Reduktion der Kupferlösung stattgefunden hat. Letztere wird sich einesteils erkennen lassen durch das Verschwundensein der blauen Färbung[2]), anderenteils dadurch, daß man sofort etwas von dem erhitzten Gemisch klar filtriert, das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und es alsdann mit Ferrocyankaliumlösung oder Schwefelwasserstoffwasser auf Kupfer prüft. Die Anwesenheit desselben würde sich in ersterem Falle durch eine rotbraune, in letzterem Falle durch eine schwärzliche Färbung

[1]) Die Fehlingsche Lösung werde zuvor durch Mischen gleicher Volume ihrer Komponenten, der Lösungen I und II (s. S. 970), frisch hergestellt und alsdann zunächst auf ihre normale Beschaffenheit, wie S. 971 erörtert, geprüft.

[2]) Das ausgeschiedene Kupferoxydul setzt sich leicht ab, solange noch Kupferlösung im Überschuß vorhanden ist, und zwar um so besser, je mehr sich der Zuckergehalt des Harns 1 Proz. nähert; diese Flüssigkeiten lassen daher bei der Betrachtung im durchfallenden Lichte den noch vorhandenen Kupfergehalt ohne weiteres an der Blaufärbung erkennen. Die Proben, welche kein Kupfer mehr in Lösung enthalten, klären sich nur langsam.

Harnproben, bei welchen durch schlechtes Absetzen das Erkennen der Endreaktion erschwert wird, sind vor der Ausführung der weiteren Bestimmungen mit Bleiessig und Natriumcarbonatlösung zu entfärben (s. S. 970).

dartun. Diese Prüfung läßt sich auch in der Weise ausführen, daß man einige Tropfen des erhitzten Gemisches auf doppeltes oder dreifaches Filtrierpapier bringt und letzteres dann auf der Rückseite, nachdem die Flüssigkeit farblos durchgedrungen ist, mit Essigsäure enthaltender Ferrocyankaliumlösung oder mit Schwefelwasserstoffwasser betupft. Stellt sich bei dieser Prüfung nun z. B. heraus, daß Nr. IV noch unveränderte Kupferlösung enthält, in Nr. V dagegen eine vollständige Reduktion eingetreten ist, so ist hierdurch erwiesen, daß das Quantum Harn, welches 5 ccm Fehlingsche Lösung zu reduzieren imstande ist, zwischen 4 und 5 ccm liegen muß. Zur weiteren genauen Bestimmung der erforderlichen Harnmenge führe man alsdann in der gleichen Weise eine neue Bestimmung derartig aus, daß man zu 5 ccm Fehlingscher Kupferlösung 4,2 ccm, zu einer zweiten Probe 4,4 ccm, zu einer dritten 4,6 ccm, zu einer vierten 4,8 ccm Harn zufügt und die betreffenden Gemische nach vorheriger Verdünnung mit Wasser zu je 25 ccm abermals 15 Minuten lang in kochendes Wasser stellt. Filtriert man hierauf rasch die heißen Mischungen, so wird nach dem Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure sich durch Ferrocyankaliumlösung leicht ermitteln lassen, in welcher Probe vollständige Reduktion eingetreten war, und in welcher noch nicht. Fand sich z. B. in dem Filtrat der 4,4 ccm Harn enthaltenden Probe noch Kupfer, in dem der 4,6 ccm Harn enthaltenden dagegen nicht, so muß somit das zur Reduktion erforderliche Harnquantum 4,5 ccm betragen.

Unter obigen Bedingungen und unter Anwendung von $^1/_2$- bis 1prozentigen Traubenzuckerlösungen entspricht 1 ccm Fehlingscher Kupferlösung rund 0,005 g Traubenzucker (genau 0,00494 g). In obigem Beispiel waren angewandt 5 ccm Fehlingscher Lösung; dieselben wurden reduziert durch 4,5 ccm Harn, letztere müssen also enthalten $5 \times 0{,}005$ g Traubenzucker oder 0,55 Proz. $C^6H^{12}O^6$:

$$4{,}5 : 0{,}025 = 100 : x; \quad x = 0{,}55.$$

Stellt sich bei obiger Prüfung heraus, daß der betreffende Harn wesentlich mehr als 1 Proz. Traubenzucker enthält, also schon weniger als 2,5 ccm davon ausreichend sind, um 5 ccm Fehlingscher Lösung vollständig zu reduzieren, so ist derselbe zur Prüfung mit einem abgemessenen Quantum Wasser so weit zu verdünnen, daß der Traubenzuckergehalt annähernd 1 Proz. beträgt. Enthält der Harn weniger als 0,5 Proz. Traubenzucker, so sind von demselben behufs genauer Ermittelung der vorhandenen Zuckermenge so viel Cubikcentimeter (7 und mehr ccm) anzuwenden, daß letztere 0,5 bis 1,0 g beträgt. Die durch die Verdünnung bedingten Volumänderungen des zu prüfenden Harns sind natürlich bei der prozentischen Berechnung der ermittelten Traubenzuckermenge mit in Rechnung zu ziehen. Stark gefärbte Harne sind vor der Prüfung durch etwas reine Tierkohle oder durch Bleiessig und Natriumcarbonatlösung (s. S. 970) zunächst zu entfärben.

Wendet man die Fehlingsche Lösung unverdünnt zur Bestimmung des Traubenzuckers an, so ist das Reduktionsvermögen derselben ein schwächeres, als im verdünnten Zustande. Unter diesen Versuchsbedingungen entspricht alsdann 1 ccm Fehlingscher Lösung nur 0,00475 g Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$.

Durch direkte Titration läßt sich der Traubenzuckergehalt des Harns nur annähernd bestimmen (s. oben). Zu diesem Zweck verdünne man 20 ccm der fertig gemischten Fehlingschen Lösung in einer tiefen Porzellanschale mit 40 bis 50 ccm Wasser, erhitze auf dem Drahtnetze zum schwachen Sieden und lasse von dem eiweißfreien, nicht mehr als 1 Proz. Traubenzucker enthaltenden Harn aus einer Bürette derartig zufließen, daß die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt. Die Endreaktion ergibt sich durch das Verschwinden der

Blaufärbung der schwach siedenden Mischung, sowie durch den negativen Ausfall der Tüpfelprobe mit essigsäurehaltiger Ferrocyankaliumlösung (s. oben).

Nachdem hierdurch die Menge des Harns, welche jene 20 ccm Fehlingscher Lösung zu reduzieren vermag, annähernd ermittelt ist, wiederhole man die Titration, indem man die bei der ersten Bestimmung verbrauchte Harnmenge auf einmal zu 20 ccm Fehlingscher Lösung, die mit 40 bis 50 ccm Wasser verdünnt sind, zufügt, die Mischung zum Kochen erhitzt und nach zwei Minuten langem schwachen Sieden von dem Harn noch tropfenweise zusetzt, bis vollständige Reduktion eingetreten ist. Die bei diesem zweiten Versuch verbrauchte Harnmenge enthält dann annähernd 0,1 g Traubenzucker.

II. Bestimmung durch Polarisation.

Um den Traubenzuckergehalt des Harns durch Circumpolarisation zu bestimmen, bedient man sich meist des Polarisationsapparates von Mitscherlich oder von Ventzke-Soleil, oder des Polaristrobometers von Wild. Über das Prinzip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

In den meisten Fällen kann der diabetische Harn, sobald er nur vollkommen klar filtriert ist, direkt im Polarisationsapparate untersucht werden. Enthält derselbe Eiweiß, so ist letzteres vor der Polarisation zunächst zu entfernen (s. S. 970), da es, dem Traubenzucker entgegengesetzt, die Polarisationsebene nach links ablenkt. Stark gefärbte Harne sind vor der Polarisation durch etwas reine Tierkohle oder durch Zusatz von Bleiacetatlösung (1 : 3) oder von Bleiessig (je 1 Vol. auf 10 Vol. des schwach sauer reagierenden Harns) und darauf folgendes Filtrieren, zu entfärben. Die durch die Bleilösung bedingte Verdünnung (10 : 11) ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Bei der Bestimmung des Traubenzuckers im Harne kann man nach Tollens die spezifische Drehung desselben als konstant zu $+ 52{,}74^0$ für 100 g Glukose in 100 ccm annehmen. Eine Ablenkung von 1^0 entspricht im Mitscherlichschen, Wildschen und Laurentschen Polarisationsapparate daher bei Anwendung eines 1-Dezimeterrohres $\frac{100}{52{,}74} = 1{,}8961$ g Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, in 100 g Harn. Bei Benutzung eines 2-Dezimeterrohres hat man die abgelesene Drehung oder die nach obiger Formel berechnete Zuckermenge noch durch 2 zu dividieren. In Röhren von 189,6 mm Länge ist 1^0 Drehung = 1 Proz. Zucker.

Ist der Mitscherlichsche oder Ventzke-Soleilsche Polarisationsapparat direkt als Diabetometer eingestellt, wie die zur Harnuntersuchung bestimmten Instrumente es gewöhnlich zu sein pflegen, so liest man bei der Anwendung einer rund 200 mm langen Beobachtungsröhre die Prozente Traubenzucker, welche in 100 ccm Harn enthalten sind, direkt an der empirischen Skala mit Hülfe des Nonius ab, indem jeder Skalenteil 1 Proz., jeder Teilstrich des Nonius, vom Nullpunkte des letzteren an bis inklusive des ersten mit einem Skalenteilstrich zusammenfallenden Striches gerechnet, $^1/_{10}$ Proz. $C^6H^{12}O^6$ entspricht. Bei Anwendung einer nur 100 mm langen Beobachtungsröhre entspricht jeder Skalenteil 2 Proz., jeder Strich des Nonius $^2/_{10}$ Proz. $C^6H^{12}O^6$.

Im Soleil-Ventzke-Scheiblerschen und im Schmidt und Hänschschen Polarisationsapparate mit Zuckerskala entspricht 1^0 Drehung im 100 mm-Rohre je 0,6568 g, im Soleil-Dubosqschen Polarisationsapparate 0,4122 g Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, in 100 ccm Harn usw.

Die polarimetrischen Bestimmungen des Traubenzuckers im Harn fallen bisweilen gegen die titrimetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmungen etwas zu niedrig aus, da die diabetischen Harne häufig linksdrehende Substanzen (z. B. β-Oxybuttersäure, s. S. 559, gepaarte Glycuronsäuren usw.) enthalten.

III. Bestimmung mit dem Lohnsteinschen Saccharometer.

Mit genügender Genauigkeit läßt sich der Traubenzucker im Harn auch mit Hülfe des Präcisions-Gärungs-Saccharometers von Th. Lohnstein bestimmen, jedoch ist hierbei gute, gärungsfähige Hefe zu verwenden. Die Handhabung dieses Apparates ist aus der Beschreibung, welche demselben beigefügt ist, ersichtlich.

Um Traubenzucker in Pflanzensäften nachzuweisen und zu bestimmen, erhitze man dieselben zum Kochen, koliere nach dem Erkalten und füge einem abgemessenen Volumen des so vorbereiteten Pflanzensaftes, zur Abscheidung der Eiweißstoffe usw., tropfenweise soviel Bleiessig zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Nach dem Absetzen filtriere man, versetze das Filtrat zur Entfernung des Bleiüberschusses mit Sodalösung oder entbleie besser dasselbe durch Schwefelwasserstoff, filtriere abermals und dampfe alsdann die Flüssigkeit bis zum ursprünglichen Volumen des Pflanzensaftes wieder ein. In der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit kann alsdann der Nachweis des Traubenzuckers qualitativ und eventuell auch quantitativ mittelst Fehlingscher Kupferlösung, wie im vorstehenden erörtert ist, zur Ausführung gelangen.

Über die Bestimmung des Zuckers im Weine s. S. 251.

Über die Bestimmung des Zuckers im Biere s. Maltose.

Durch Enzyme wird der Traubenzucker in konzentrierter Lösung in Disaccharide verwandelt: Emulsin bildet Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Armstrong), Maltase dagegen Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Emmerling). Kefirlactase erzeugt aus einem Gemisch von Traubenzucker und Galactose Isolactose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, dessen Osazon gelbe, bei 193 bis 196° schmelzende Nadeln bildet (E. Fischer).

Links-Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ (—-Glucose), entsteht durch Reduktion des Anhydrids der Links-Gluconsäure (s. S. 565) mit Natriumamalgam in schwachsaurer Lösung. Warzenförmige, bei 142° schmelzende Kristalle, welche mit Bierhefe nicht vergären. Linksdrehend. Das Osazon ist rechtsdrehend; es schmilzt bei 204 bis 205° (E. Fischer).

Inaktiver Traubenzucker (0-Glucose) ist nur als Sirup bekannt. Er wird durch Vereinigung gleicher Moleküle +- und —-Glucose, sowie durch Reduktion von inaktiver Gluconsäure (s. S. 565) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung gewonnen. Durch Bierhefe wird er in vergärende +-Glucose und in nicht vergärende —-Glucose gespalten. Das Osazon schmilzt bei 217 bis 219° (E. Fischer).

Glutose: $C^6H^{12}O^6$, findet sich in einigen exotischen Melassen. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Traubenzucker, Fruchtzucker und Mannose. Inaktiver, nicht gärungsfähiger Sirup, dessen Reduktionsvermögen etwa halb so groß ist, wie das des Traubenzuckers.

Rechts-Mannose: $C^6H^{12}O^6$ (Seminose), findet sich in den Orangenschalen (Flatau, Labré), sowie in den Stengeln von *Amorphophallus* Konjak (Tonkomato). Dieselbe wird, neben Fruchtzucker, gebildet bei der Oxydation des naturellen (+)-Mannits mit verdünnter Salpetersäure oder mit Platinmohr

(E. Fischer). Sie entsteht ferner durch Kochen von Salepschleim mit verdünnter Schwefelsäure (Tollens), sowie durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Reservecellulose (s. S. 916), besonders der Steinnuß, *Phytelephas macrocarpa* (Reis). Wird die anfänglich sirupförmige Mannose längere Zeit unter absolutem Alkohol aufbewahrt, so geht sie in eine harte, farblose Masse über, die jedoch keine kristallinische Struktur zeigt. Diese Masse ist sehr hygroskopisch; sie ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. In reinem Zustande wird die Mannose durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Phenylhydrazon erhalten. Rhombische, bei 132° schmelzende Prismen. Durch Bleiessig wird die wässerige Lösung gefällt; fuchsinschweflige Säure (s. S. 337) wird durch Mannose nicht gefärbt. Die Mannose gärt mit Hefe ebenso leicht wie Dextrose; sie dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts: $[\alpha]_D = +14{,}36°$, und reduziert Fehlingsche Kupferlösung. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird +-Mannit regeneriert. Beim Erhitzen liefert die Mannose Furfurol, ferner wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, entsprechend den eigentlichen Kohlehydraten, Lävulinsäure gebildet.

Phenylhydrazin führt die +-Mannose in das schwer lösliche, in farblosen, nadelförmigen, bei 195 bis 200° schmelzenden Kristallen erhältliche Mannosephenylhydrazon: $C^6H^{12}O^5 . N^2H . C^6H^5$, über. Wird letzteres längere Zeit mit essigsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung gekocht, so resultiert Glucosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welches identisch ist mit dem Osazon des Traubenzuckers. Die +-Mannose ist der eigentliche Aldehyd des Mannits.

Links-Mannose: $C^6H^{12}O^6$, wird durch Reduktion des Anhydrids der Links-Arabinosecarbonsäure (s. S. 565) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung gewonnen. Sie ist der Rechts-Mannose sehr ähnlich, gärt jedoch nicht mit Bierhefe. Bei weiterer Reduktion entsteht Links-Mannit (s. S. 314). Linksdrehender Sirup. Das Osazon, welches identisch mit —-Glucosazon ist, schmilzt bei 205° (E. Fischer).

Inaktive Mannose: $C^6H^{12}O^6$, entsteht durch Oxydation des inaktiven Mannits (s. S. 314) mit verdünnter Salpetersäure, sowie durch Reduktion von inaktivem Mannonsäureanhydrid (s. S. 565). Harte, rhombische, bei 132° schmelzende Prismen; wird durch Bierhefe in +- und —-Mannose zerlegt. Das bei 217° schmelzende Osazon ist identisch mit α-Akrosazon (s. S. 961) (E. Fischer).

Gulose: $C^6H^{12}O^6$, ist ebenfalls in drei Modifikationen: +-, —- und 0-Gulose, bekannt. Letztere entstehen als nicht gärungsfähige Sirupe durch Reduktion der entsprechenden Gulonsäureanhydride (s. S. 565) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Osazone der Gulosen schmelzen bei 158°. Die —-Gulose liefert bei weiterer Reduktion mit Natriumamalgam Links-Sorbit: $C^6H^{14}O^6$, welcher bei 75° schmilzt (E. Fischer).

Rechts-Talose: $C^6H^{12}O^6$, durch Reduktion von Talonsäureanhydrid (s. S. 565) entstehend, bildet einen farblosen, nicht gärungsfähigen Sirup, dessen Osazon mit dem der +-Galactose identisch ist. Inaktive Talose scheint bei der Oxydation des Dulcits mit Bleisuperoxyd und Salzsäure zu entstehen (E. Fischer).

Idose: $C^6H^{12}O^6$, ist in den Modifikationen: +-, —- und 0-Idose, bekannt. Dieselben entstehen als sirupartige, nicht gärungsfähige Massen bei der Reduktion der entsprechenden Idonsäuren (s. S. 566), bezüglich deren Anhydride mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Osazone der Idosen sind von denen der Gulosen nicht zu unterscheiden (E. Fischer).

Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$.

Links(—)-Fruchtzucker, Lävulose, Levulose, d-Fructose[1]).

Der Fruchtzucker ist 1847 von Dubrunfaut entdeckt. Derselbe findet sich neben Traubenzucker in dem Safte der meisten süßen Früchte, sowie im Honig. Auch im diabetischen, in vereinzelten Fällen auch im normalen Harne ist Fruchtzucker beobachtet worden (E. Külz u. a.). Fruchtzucker findet sich ferner in geringer Menge, wenn auch nicht immer, so doch in gewissen Fällen, im Ascites, in Exsudaten, im menschlichen Blutserum, in menschlichen Gewebsflüssigkeiten (Neuberg, Strauß), sowie im Fruchtwasser der Wiederkäuer (Gürber, Grünbaum). Neben Traubenzucker wird er gebildet bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und von Fermenten auf Rohrzucker — Invertzucker —, sowie rein beim Kochen von Inulin, Irisin und Sinistrin mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure. Künstlich entsteht die Lävulose (neben +-Mannose) durch vorsichtige Oxydation des +-Mannits mit Platinmohr, verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Über die Bildung von Fruchtzucker aus α-Akrose s. S. 962, aus Traubenzucker s. S. 968.

Zur Darstellung von Fruchtzucker mischt man 10 Tle. Invertzucker mit 100 Tln. Wasser, fügt unter Eiskühlung 6 Tle. Calciumhydroxyd zu, preßt nach einiger Zeit die flüssig bleibende Calciumverbindung des Traubenzuckers ab, zersetzt den zurückbleibenden Lävulosekalk mittels Oxalsäure oder CO^2, und verdampft das Filtrat im Wasserbade (Dubrunfaut).

Am leichtesten erhält man die Lävulose aus reinem Inulin, indem man davon mittels einer $^1/_2$proz. Schwefelsäure eine 18- bis 20proz. oder mittels einer $^1/_2$proz. Oxalsäurelösung eine 10proz. Lösung bereitet und diese eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach der Neutralisation mit $BaCO^3$ bzw. $CaCO^3$, wird die filtrierte Flüssigkeit bei mäßiger Wärme zum Sirup eingedampft. Bringt man in denselben einige Kriställchen von Fruchtzucker, so erstarrt der Sirup, beim Stehen über Schwefelsäure, zu einer körnig-kristallinischen Masse. Letztere kann durch Pressen zwischen porösen Tonplatten und Umkristallisieren aus käuflichem absolutem Alkohol (s. unten) weiter gereinigt werden (Hönig, Schubert, Jesser).

Der Fruchtzucker, der Hauptrepräsentant der Ketosen (s. S. 960), bildet gewöhnlich einen farblosen, dicken, süß schmeckenden Sirup, welcher schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol ist. Wäscht man die sirupförmige Lävulose wiederholt mit absolutem Alkohol und stellt dann den Rückstand in die Kälte, so erstarrt derselbe zu einer Kristallmasse. Löst man letztere in käuflichem absoluten Alkohol und trägt in die durch Absetzen geklärte Lösung ein Kriställchen Lävulose ein, so scheiden sich beim Stehen rhombische, bei 95° schmelzende Kristalle: $C^6H^{12}O^6$, aus. In Alkohol ist die Lävulose viel leichter löslich als der Traubenzucker; in absolutem Alkohol bei 17,5° 1 : 4,8. Bei 100° geht die Lävulose allmählich, bei 170° sofort in eine gummiartige, hygroskopische Masse von Lävulosan: $C^6H^{10}O^5$, über. Die wässerige Lösung des Fruchtzuckers lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab; bei 20° beträgt das Rotationsvermögen für eine Lösung von 10 Proz.: $[\alpha]_D = -90{,}716$, von 20 Proz. — 93,299, mit steigender Temperatur nimmt dasselbe jedoch stark ab (Hönig, Jesser). Gegen alkalische Kupferlösung, sowie gegen Hefe verhält sich der

[1]) Obschon der gewöhnliche Fruchtzucker links dreht, wird derselbe doch häufig als d(dextro)-Fructose bezeichnet, weil er zu der +-Glucose in genetischer Beziehung steht.

Fruchtzucker ähnlich wie der Traubenzucker. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich keine Zuckersäure, sondern inaktive Weinsäure, Glycolsäure und Oxalsäure. Naszierender Wasserstoff bildet daraus ±-Mannit und ±-Sorbit. Mit Phenylhydrazin liefert die Lävulose dasselbe Osazon wie die Dextrose (s. S. 967). Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung, sowie von Quecksilberoxyd entsteht Erythroglucinsäure (s. S. 563).

Wird eine kleinere Menge Fruchtzucker mit wenig Resorcin und 3 bis 4 ccm Salzsäure von 12 Proz. 15 bis 20 Sekunden lang gekocht, so tritt sofort tiefrote Färbung ein; beim Erkalten scheidet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag aus, welcher sich in Alkohol mit roter Farbe auflöst. Rohrzucker, Invertzucker und Melitose, welche als Spaltungsprodukt Fruchtzucker liefern, sowie Sorbin, geben die gleiche Reaktion — Ketosenreaktion — (Seliwanow). Liegt zur Untersuchung eine Zuckerlösung oder Harn vor, so füge man soviel starke Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit 12 Proz. HCl enthält und verfahre dann, wie angegeben.

Über die Konstitution der Lävulose s. S. 1019.

Spez. Gew. wässeriger Fruchtzuckerlösungen bei 17,5° nach Hönig und Jesser:

Proz. $C^6H^{12}O^6$ . .	6	8	10	12	14	16
Spez. Gew. . . .	1,0215	1,03012	1,0387	1,04747	1,0562	1,06503
Proz. $C^6H^{12}O^6$ . .	18	20	22	24	25	
Spez. Gew. . . .	1,0738	1,08253	1,09137	1,1003	1,10488	

Der Fruchtzucker findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Für diese Zwecke wird derselbe aus Inulin, welches aus Dahlienknollen oder Cichorienwurzeln gewonnen wird, dargestellt.

Zur quantitativen Bestimmung des Fruchtzuckers bringt man in ein Becherglas je 30 ccm Allihnscher Kupfersulfat- und Seignettesalzlösung (s. S. 977), verdünnt mit 60 ccm Wasser, erhitzt auf dem Drahtnetze zum Sieden, läßt in die siedende Flüssigkeit 25 ccm einer etwa einproz. Fruchtzuckerlösung fließen, kocht zwei Minuten lang und bringt das ausgeschiedene Kupferoxydul, wie S. 975 u. f. angegeben, als Kupfer zur Wägung. Für die Berechnung ist nachstehende, von Hönig und Jesser angegebene Tabelle zugrunde zu legen:

Reduz. Kupfer mg	Fruchtzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Fruchtzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Fruchtzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Fruchtzucker mg
13,73	10	134,24	75	248,32	140	355,97	205
23,23	15	143,24	80	256,84	145	363,99	210
32,69	20	152,22	85	265,32	150	371,98	215
42,12	25	161,14	90	273,76	155	379,92	220
51,50	30	170,03	95	282,16	160	387,83	225
60,85	35	178,83	100	290,48	165	395,70	230
70,15	40	187,69	105	298,85	170	403,53	235
79,42	45	196,47	110	307,09	175	411,32	240
80,65	50	205,25	115	315,33	180	419,03	245
97,85	55	213,9	120	323,53	185	426,73	250
107,10	60	222,56	125	331,67	190		
116,12	65	231,19	130	339,81	195		
125,20	70	239,77	135	347,91	200		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werte sind leicht durch Rechnung (s. S. 975) zu ermitteln. Die Menge des reduzierten Kupfers kann auch hier indirekt nach Rupp u. Lehmann (s. S. 977) bestimmt werden.

Rechts(+)-Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$ (l-Fructose), entsteht als nicht gärungsfähiger Sirup bei der Einwirkung von Bierhefe auf *a*-Akrose (inaktiver Fruchtzucker), s. S. 958. Das Osazon des +-Fruchtzuckers schmilzt bei 204 bis 205°.

Zur Trennung von Traubenzucker und Fruchtzucker im Harn dampft man denselben zum dünnen Sirup ein und kocht letzteren zwei- bis dreimal mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge dunstet man hierauf mit Methylphenylhydrazin: $C^6H^5.CH^3N—NH^2$ (auf 1 g Zucker 2,3 g Methylphenylhydrazin), langsam zum Sirup ein und läßt, unter zeitweiligem Reiben mit einem Glasstabe, nötigenfalls unter Zusatz einiger Kristalle von Glycose-Methylphenylhydrazon, 24 Stunden lang stehen. Hierdurch scheidet sich der Traubenzucker als Methylphenylhydrazon aus, welches nach Zusatz von absolutem Alkohol abgesogen werden kann. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure stark an und erwärmt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Bei längerem Stehen scheidet sich alsdann das Lävulose-Methylphenylosazon in gelbroten Nädelchen aus, die aus Alkohol von 10 Proz. umkristallisiert werden können. Schmelzp. 153°. Das erforderliche Glycose-Methylphenylhydrazon wird erhalten beim langsamen Verdampfen von wässeriger Traubenzuckerlösung mit alkoholischer Methylphenylhydrazinlösung in äquivalenten Mengen zum Sirup. Letzterer erstarrt beim Anrühren mit etwas absolutem Alkohol kristallinisch. Nach dem Abpressen kann diese Verbindung durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol von 98 Proz. gereinigt werden. Weiße, bei 130° schmelzende Täfelchen. (C. Neuberg.)

Wird Fruchtzucker mit Salzsäure von 7,5 Proz. in 1 proz. Lösung drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so wird derselbe vollständig zersetzt, während Traubenzucker nur wenig verändert wird.

Durch Bleiessig wird Fruchtzucker zum Teil gefällt.

Invertzucker.

Der aus dem Gemisch, vielleicht auch aus einer losen Verbindung gleicher Gewichtsmengen Trauben- und Fruchtzucker bestehende Invertzucker bildet sich durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren, sowie von Invertin und von anderen Fermenten auf Rohrzucker:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6.$$

Ein ähnlicher Prozeß scheint auch beim Reifen der Früchte vor sich zu gehen und hierdurch der in den unreifen Früchten ursprünglich enthaltene Rohrzucker allmählich in Invertzucker umgewandelt zu werden. Diese natürlichen Invertzucker bestehen jedoch nicht immer aus gleichen Teilen Traubenzucker und Fruchtzucker. Bisweilen enthalten dieselben auch noch Rohrzucker (z. B. Honig) und andere Zuckerarten.

Technisch wird Invertzucker dargestellt, indem man siedende Rohrzuckerlösung durch einen Injektor mittels Kohlensäureanhydrid unter einem Druck von vier Atmosphären in ein anderes Gefäß fein zerstäubt, welches Kohlensäureanhydrid nur unter einem Druck von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Atmosphäre enthält, und dann diese Lösung zum Sirup eindampft. Letzterer kommt als „flüssiger Raffinadezucker“ in den Handel.

Der Invertzucker bildet eine sirupartige Masse, aus der sich allmählich Traubenzucker kristallinisch ausscheidet. Da das Drehungsvermögen des Fruchtzuckers ein stärkeres ist als das des Traubenzuckers, so dreht der

Invertzucker nach links. Das Reduktionsvermögen des Invertzuckers ist nach Soxhlet derartig, daß 1 ccm Fehlingscher Lösung (unverdünnt) durch 0,00494 g, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt durch 0,00515 g Invertzucker reduziert wird.

Die maßanalytische Bestimmung des Invertzuckers ist in der gleichen Weise in etwa 1 proz. Lösung, unter Berücksichtigung obigen Reduktionsäquivalents, auszuführen wie die des Traubenzuckers (s. S. 979 u. f.). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, welche empfehlenswerter als die maßanalytische ist, benutze man das Verfahren von E. Wein (s. S. 977), wende daher die S. 970 angegebene gewöhnliche Fehlingsche Kupferlösung an, koche zwei Minuten lang und lege der Berechnung die nachstehende Tabelle (nach Meissl) zugrunde:

Reduz. Kupfer mg	Invertzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Invertzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Invertzucker mg	Reduz. Kupfer mg	Invertzucker mg
90	46,9	180	95,2	270	146,1	360	199,8
95	49,5	185	97,8	275	149,0	365	203,0
100	52,1	190	100,6	280	151,9	370	206,1
105	54,8	195	103,4	285	154,9	375	209,2
110	57,5	200	106,3	290	157,8	380	212,4
115	60,1	205	109,1	295	160,8	385	215,5
120	62,8	210	111,9	300	163,8	390	218,7
125	65,5	215	114,7	305	166,8	395	221,8
130	68,1	220	117,5	310	169,7	400	224,9
135	70,8	225	120,4	315	172,7	405	228,6
140	73,5	230	123,2	320	175,6	410	232,1
145	76,1	235	126,0	325	178,6	415	235,7
150	78,9	240	128,9	330	181,6	420	239,2
155	81,6	245	131,8	335	184,7	425	242,7
160	84,3	250	134,6	340	187,8	430	246,3
165	87,0	255	137,5	345	190,8		
170	89,7	260	140,4	350	193,8		
175	92,4	265	143,2	355	196,8		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (s. S. 975). Die Menge des reduzierten Kupfers kann auch hier indirekt nach Rupp u. Lehmann (s. S. 977) bestimmt werden. Über die Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker s. dort.

Honig.

Mel, Mel crudum.

Als „Honig“ ist für arzneiliche Zwecke, sowie als Nahrungs- und Genußmittel nur der durch die Arbeitsbienen von den verschiedensten lebenden Pflanzen aufgenommene, in der Honigblase der Bienen verdichtete und fermentierte Saft zu bezeichnen, welcher in die Waben (Wachszellen) zum Zwecke der Ernährung des Bienenvolkes abgeschieden wird.

Der „Honig“ wird von den Arbeitsbienen (*Apis mellifica*) durch Invertierung von Rohrzucker, welchen sie besonders den Nectarien vieler Blüten entnehmen, erzeugt. Werden die Bienen nur mit Traubenzucker gefüttert, so enthält der hieraus produzierte Honig auch lediglich diese Zuckerart. Ein derartiges Produkt ist im Sinne obiger Definition nicht als „Honig“ anzusehen.

Der normale Honig besteht im wesentlichen aus einer konzentrierten wässerigen Lösung von Invertzucker, dem kleine Mengen von Rohrzucker (etwa 1,5 Proz.), von dextrinartigen Stoffen, Wachs, Farbstoffen, Proteïnsubstanzen (1,2 bis 1,8 Proz.), ferner auch Spuren von Riechstoffen, von Säuren (Ameisensäure?) und Salzen (0,12 Proz.), sowie vereinzelte Pollenkörner beigemengt sind. Die Menge des Zuckers (Invertzuckers) beträgt im normalen Honig 72 bis 75 Proz., die Wassermenge 18 bis 20 Proz. Das Mengenverhältnis zwischen Traubenzucker und Fruchtzucker ist in dem Honig ein schwankendes.

Zur Gewinnung des Honigs werden die den Bienenstöcken entnommenen Waben geöffnet, und es wird der darin befindliche Honig durch freiwilliges Ausfließenlassen bei gewöhnlicher Temperatur: Leckhonig, Jungfernhonig, oder durch Zentrifugieren der Waben, ohne Anwendung von Wärme: Schleuderhonig, daraus entfernt. Der auf diese Weise gewonnene Honig bildet ein dickflüssiges, vollkommen klares, durchsichtiges, schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruch und mildem, stark süßem Geschmack. Der Geruch und Geschmack des Honigs wird beeinflußt durch die jeweilige Flora. Eine etwas geringere Qualität Honig resultiert beim Ausschleudern der geöffneten Waben mittels Zentrifugalmaschinen unter Anwendung von Wärme; eine noch geringere, mehr oder minder dunkel gefärbte beim Auspressen, besonders der letzten Anteile bei erhöhter Temperatur.

Für arzneiliche Zwecke sollte nur Honig, der ohne Anwendung von Wärme gewonnen ist, Verwendung finden, da bereits oberhalb von 50 bis 60° die in dem Honig enthaltenen Enzyme unwirksam gemacht und kleine Mengen von Fruchtzucker zersetzt werden (s. unten).

Der im frisch gewonnenen Zustande sirupartige Honig erstarrt je nach den Bedingungen, unter denen er aufbewahrt wird, nach kürzerer (im Licht) oder längerer Zeit zu einer mehr oder minder festen Masse. Der in dem flüssigen Honig enthaltene Traubenzucker scheidet sich hierbei als kristallinisches Produkt: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, ab, welches den flüssig bleibenden Fruchtzucker zum großen Teil einschließt. Das spez. Gew. des Honigs schwankt zwischen 1,410 und 1,440, im Mittel beträgt es 1,425. In Wasser und in verdünntem Alkohol löst er sich zu einer nicht vollständig klaren, Lackmuspapier schwach rötenden Flüssigkeit, welche den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Honigs gibt sich zunächst 1. durch das Äußere, den Geruch und den Geschmack zu erkennen. Im frischen Zustande sei derselbe klar, durchsichtig und von schwach gelblicher, erstarrt von gelblichweißer Farbe. Der aus Kuba (Havanna) und Chile über

Hamburg importierte Honig pflegt viel dunkler gefärbt zu sein als der inländische und ist nicht selten auch schon in Gärung übergegangen. Derselbe ist daher meist als minderwertig zu bezeichnen. Der Honig zeige ferner einen angenehmen, eigenartigen Geruch und Geschmack; sauer riechender und schmeckender, sowie in Gärung übergegangener Honig ist zu verwerfen. In drei Tln. Wasser löse sich der Honig zu einer durch Proteïnsubstanzen nur wenig getrübten, schwach sauer reagierenden Flüssigkeit. Der Säuregehalt kann nötigenfalls durch Titration einer Lösung von 5 g Honig in 200 ccm Wasser mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, ermittelt und auf Ameisensäure berechnet werden. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,0046 g Ameisensäure. Nicht mehr als 0,23 Proz. betragend.

2. Das spezifische Gewicht schwanke nur zwischen 1,410 bis 1,440. Die Bestimmung desselben kann bei frischem, sirupförmigem Honig direkt durch langsames Einsenken einer Spindel geschehen; bei fest gewordenem Honig führe man sie derartig aus, daß man den zu prüfenden Honig in der doppelten Gewichtsmenge Wasser löst und das spez. Gew. dieser Lösung bestimmt; das spez. Gew. dieser Lösung betrage 1,111 bis 1,121, jedenfalls nicht weniger als 1,111 bei 17°.

3. Der Aschengehalt übersteige 0,2 bis 0,3 Proz. nicht.

4. Der Wassergehalt betrage nicht wesentlich mehr als 20 Proz. Zur Ermittelung des Wassergehaltes mische man 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe des Honigs mit 5 bis 10 g ausgeglühten Seesandes und wenig Wasser in einem gewogenen Schälchen, trockne unter Umrühren (das Glasstäbchen ist mit zu wägen) im Wasserbade und hierauf bei 100° bis zum konstanten Gewicht vollständig aus und wäge schließlich.

5. Der käufliche Honig wird nicht selten mit künstlich hergestelltem Traubenzucker (Stärkezucker) und noch häufiger mit Invertzucker verfälscht, ja besteht sogar bisweilen nur aus letzterem. Ein derartiger Honig besitzt den eigenartigen Geschmack und Geruch des naturellen Produktes entweder gar nicht, oder doch nur in geringem Grade. Da der käufliche Stärkezucker meist etwas Gips und dextrinähnliche Stoffe in beträchtlicher Menge zu enthalten pflegt, so kann schon durch den Nachweis dieser Stoffe leicht die Gegenwart von Stärkezucker dargetan werden. Zu diesem Zwecke löse man den zu prüfenden Honig in der dreifachen Menge Wasser, filtriere die Lösung und versetze den einen Teil derselben mit Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung (es trete nur allmählich eine sehr schwache Trübung ein), den anderen, zur Abscheidung des Dextrins, mit dem zehnfachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proz., wodurch letzteres sich allmählich in weißen Flocken ausscheidet. Normaler Honig liefert hierbei nur eine schwach opalisierende, bei längerem Stehen nur wenige Flocken absetzende Flüssigkeit. Zum Vergleich führe man diese Reaktionen mit einem notorisch echten, normalen Honig aus.

Gießt man verdünnte reine Honiglösung (1 : 10) in hellgelb gefärbte Jod-Jodkaliumlösung, so findet nur eine Verminderung der Färbung letzterer Lösung statt, während bei Gegenwart von Stärkesirup eine rotbraune Färbung (infolge des Dextringehaltes) eintritt. Bringt man ferner 5 ccm reiner Honiglösung, welche in 100 ccm 20 g Honig enthält, in einem Reagenzglase zu 3 ccm Barythydratlösung, die 2 Proz. $Ba(OH)^2$ enthält, und fügt zu der klaren Mischung auf einmal 17 ccm Methylalkohol, so bleibt bei reinem Honig die Flüssigkeit klar oder wird doch nur schwach flockig getrübt, wogegen bei Gegenwart von Stärkesirup, Stärkezucker, Stärkedextrin eine mehr oder minder starke Fällung eintritt. Die normalen Honigdextrine, auch

Koniferenhonige, werden hierdurch nicht gefällt; Blattlaushonig verhält sich wie Stärkesirup (E. Beckmann).

Zum Nachweis von Stärkezucker im Honig empfiehlt J. Fiehe folgendes Verfahren: Die Honiglösung 1 : 2 wird auf dem Wasserbade erwärmt und mit Tanninlösung bis zur vollständigen Ausfällung der Eiweißstoffe versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird die Mischung filtriert und 2 ccm des vollständig klaren Filtrats mit zwei Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, sowie 20 ccm Alkohol von 94 Proz. versetzt. Reine Bienenhonige bleiben hierbei vollständig klar, während Stärkesirup, infolge seines Dextringehaltes, sich durch das Auftreten einer milchartigen Trübung bemerkbar macht.

Starke Beimischungen von Stärkezucker würden auch das Linksdrehungsvermögen des Honigs abschwächen oder ganz aufheben. Zu diesem Zwecke versetze man 100 ccm wässeriger Honiglösung (1 : 2) mit 3 ccm Bleiessig, filtriere, füge zu 50 ccm des Filtrats 2 ccm konzentrierter Natriumcarbonatlösung zu, filtriere abermals und polarisiere nach Verlauf von 24 Stunden im 220 mm-Rohr. Die Drehung betrage im Wildschen (oder Mitscherlichschen oder Laurentschen) Polarisationsapparat[1]) nicht weniger als -6^0. Stärkezucker enthaltender Honig zeigt eine schwächere Linksdrehung, häufig sogar Rechtsdrehung. Koniferenhonig, Blattlaushonig (Aphidenhonig), welche ebenfalls rechtsdrehend sind, sollten ebenso wie andere rechtsdrehende Naturhonige als nicht normal vom arzneilichen Gebrauch ausgeschlossen werden. Das gleiche gilt von dem sogenannten Zuckerhonig, der aus technisch dargestelltem Invertzucker, welcher mit etwa 10 Proz. echtem Honig versetzt ist, besteht, sowie von dem aus Stärkesirup bestehenden Kunsthonig.

Versetzt man eine wässerige Honiglösung (1 : 10) mit Bierhefe und läßt sie vollständig vergären (etwa drei Tage an einen 20 bis 25^0 warmen Ort), so erweist sich bei reinem Honig der vergorene Rückstand als fast inaktiv oder doch nur schwach rechtsdrehend, bei stärkezuckerhaltigem (infolge des Gehaltes an rechtsdrehendem Gallisin), sowie bei rechtsdrehendem Naturhonig (infolge starken Dextringehaltes) dagegen stark rechtsdrehend. Ähnliche Resultate liefert die Dialyse des Honigs.

Zur Unterscheidung der rechtsdrehenden Naturhonige (Koniferen-, Blattlaushonige usw.) von stärkezuckerhaltigem empfehlen J. König und W. Karsch das folgende Verfahren: 40 g Honig werden in einem Maßzylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt und von dieser homogenen Lösung 20 ccm in einen 250 ccm-Kolben gebracht. Hierzu fügt man unter langsamem Zutröpfeln und Umschwenken absoluten Alkohol bis zur Marke und läßt die Mischung zwei bis drei Tage unter zeitweiligem Umschwenken stehen. 100 ccm der klaren Flüssigkeit (= 8 g Honig) werden dann im Wasserbade zur Honigkonsistenz eingedampft und werde hierauf in dem Rückstande, wie oben angegeben ist, das Drehungsvermögen bestimmt. Zeigt der Honig nach obiger Behandlung dann eine Linksdrehung, so lag rechtsdrehender Naturhonig vor, zeigt er dagegen noch eine Rechtsdrehung, so kann ein Zusatz von Stärkezucker oder Stärkesirup angenommen werden.

Die Unterscheidung von Zuckerhonig, der im wesentlichen aus künstlich dargestelltem Invertzucker besteht, von reinem Naturhonig ist, wenn man absieht von dem sehr schwachen Honiggeruch und Honiggeschmack, sowie von dem spärlichen Auftreten von Pollenkörnern (mikroskopische Prüfung des in Wasser unlöslichen Teiles, unter Benutzung eines Vergleichs-

[1]) Über die Beziehungen der verschiedenen Skalen der Polarisationsapparate zueinander s. S. 252.

objektes) mit Schwierigkeiten verknüpft. Unter Umständen gibt hier die J. Fiehesche Reaktion einen Anhalt. Dieselbe basiert darauf, daß der technische Invertzucker eine kleine Menge des sirupförmigen Oxy-Methylfurfurols: $C^5H^2O^2(CH^3).OH$, enthält, einer Verbindung, welche mit Resorcin und Salzsäure eine intensiv kirschrote Färbung liefert.

Zum Nachweis des Oxy-Methylfurfurols werden nach Fiehe einige Gramm Honig in einem Mörser mit reinem Äther verrieben und der ätherische Auszug alsdann durch ein kleines, mit Äther angefeuchtetes Filter in ein Porzellanschälchen filtriert. Der vollständig trockene Verdunstungsrückstand wird hierauf mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 befeuchtet. Kunsthonig (Zuckerhonig) liefert hierbei zunächst eine orangerote Färbung, welche rasch in ein intensives Kirschrot und schließlich in Braunrot übergeht.

Reiner, ohne Anwendung von Wärme gewonnener Bienenhonig gibt unter diesen Bedingungen nur eine geringe Gelbfärbung oder eine schwache rötliche Färbung.

Der zu dieser Reaktion benutzte Äther darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, der mit Resorcin-Salzsäure einen gelben oder orangeroten Niederschlag liefert.

Invertzucker, welcher mit Invertin dargestellt ist, liefert jedoch die Fiehesche Reaktion nicht. Dagegen liefern reine Bienenhonige nach einstündigem Erhitzen auf 60° eine schwach rötliche, nach zweistündigem Erhitzen auf 60° eine schwach rötliche bis hellrote Färbung. Bei einstündigem Erhitzen auf 100° liefert der Bienenhonig zwar eine lebhaft rote, jedoch keine kirschrote Färbung (K. Keiser).

Immerhin hat die Fiehesche Reaktion einen diagnostischen Wert, da sich durch dieselbe beurteilen läßt, ob ein Honig mit oder ohne Anwendung von Wärme gewonnen ist, oder, beim Auftreten stark kirschroter Färbung, ob es sich um einen Zusatz von technischem Invertzucker oder um Zuckerhonig handelt.

In Ermangelung sicherer Reaktionen zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig kann als „Vorprüfung“ auch die Leysche Reaktion verwendet werden, obschon derselben eine ausschlaggebende Bedeutung nicht beizumessen ist.

1 Tl. Honig wird zu diesem Zwecke in 2 Tln. Wasser gelöst und diese Lösung filtriert. 5 ccm Filtrat werden dann in einem Reagenzglase mit fünf Tropfen ammoniakalischer Silberoxydlösung versetzt und wird hierauf das Reagenzglas, nach Verschluß mit einem Wattepfropfen, sofort fünf Minuten lang in ein siedendes Wasserbad eingesenkt. Naturhonige sollen dann eine braunrote Färbung zeigen, ohne daß die Flüssigkeit direkt undurchsichtig ist [1]). Kunsthonige erscheinen braun bis schwarz gefärbt, und die Flüssigkeit ist direkt undurchsichtig.

Zur Darstellung der ammoniakalischen Silberoxydlösung wird die Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser mit 20 ccm Natronlauge von 15 Proz. gefällt, das Silberoxyd gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, in Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. gelöst und diese Lösung mit Ammoniakflüssigkeit zu 115 g verdünnt.

Naturhonig ist frei von Eisen, während Kunsthonig gewöhnlich eisenhaltig ist (P. Soltsien). Die wässerige Lösung des Naturhonigs (1 : 3)

---

[1]) Einen braungrünen bzw. gelbgrünen Schein, der nach Ley an den Glaswandungen beim Umschütteln auftreten soll, habe ich bei reinem Naturhonig nicht beobachtet.

liefert, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auf Zusatz einiger Tropfen Ferrocyankaliumlösung eine starke Trübung (Eiweißstoffe), die sich allmählich zu einem weißlichen Niederschlage verdichtet. Kunsthonig zeigt unter denselben Bedingungen eine schwächere Trübung, jedoch allmählich eine mehr oder minder blau gefärbte Abscheidung.

6. Eine Beimengung von Rohrzuckermelasse würde sich einesteils durch die dunklere Farbe, anderenteils durch die Änderung des Drehungsvermögens, sowie durch die darin enthaltenen beträchtlichen Mengen von Chlornatrium und von Calciumsalzen, sowie die dadurch bedingte Vermehrung des Aschengehaltes zu erkennen geben. — Der Aschengehalt des reinen Honigs beträgt gewöhnlich nur 0,1 bis 0,2 Proz.

7. Die Gegenwart von Mehl usw. würde sich beim Auflösen des Honigs in Wasser oder in verdünntem Alkohol bemerkbar machen.

Soll in dem Honig der Gehalt an Zucker (Invertzucker) bestimmt werden, so kläre man eine etwa 1 proz. wässerige Lösung (von genau bekanntem Honiggehalt) durch Aufkochen, bestimme darin den Zuckergehalt gewichtsanalytisch, wie unter Invertzucker angegeben ist, und berechne den Zucker als Invertzucker (s. S. 987).

Will man hierbei auch einen eventuellen Gehalt an Rohrzucker berücksichtigen, so löse man 2 g Honig in einem 200 ccm-Kolben in 150 ccm Wasser, füge zehn Tropfen Salzsäure von 1,11 spez. Gew. zu und erwärme eine halbe Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten neutralisiere man die Flüssigkeit mit Natronlauge, fülle sie zur Marke auf und bestimme von neuem den Zuckergehalt als Invertzucker. Die Differenz zwischen der Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion ist auf Rohrzucker zu berechnen ($2\,C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$). Bei normalem Honig ist diese Differerenz eine sehr geringe.

Rohrzucker: $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Molekulargewicht: 342 (*342,18 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 42,08; H: 6,48; O: 51,44.)

Saccharum, Saccharose.

Geschichtliches. Obschon der Rohrzucker bereits im Altertum bekannt war, so scheint er doch erst am Anfang der christlichen Zeitrechnung, zunächst nur als Arzneimittel, nach dem Süden und erst im Mittelalter nach dem Norden von Europa gelangt zu sein. Allgemeiner wurde erst sein Gebrauch nach der Entdeckung von Amerika und der Errichtung von Zuckerrohrplantagen in Westindien. Die ersten Versuche der Darstellung von Rohrzucker aus Runkelrüben führte Marggraf i. J. 1747 aus. Die Untersuchungen dieses Chemikers gerieten jedoch in Vergessenheit, so daß sie erst ein halbes Jahrhundert später durch Achard, welcher 1796 auf seinem Gute in Kunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik anlegte, praktisch in größerer Ausdehnung zur Ausführung gelangten.

Vorkommen. Der Rohrzucker kommt im Pflanzenreich in sehr großer Verbreitung vor. In besonders reichlicher Menge (18 bis 19 Proz.) und in besonderer Reinheit findet er sich in dem Safte des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum.*) Derselbe kommt ferner vor in der Zuckerhirse (*Sorghum europaeum*): 8 bis 10 Proz., im Mais, in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*): 9,5 bis 17,5 Proz., in den Ananasfrüchten (10 bis 11 Proz.), in der Mohrrübe, im Meerrettich, in dem Stamme

einiger Palmen-, Birken- und Ahornarten (besonders in *Acer saccharinum*): 3 Proz. In kleinerer Menge kommt der Rohrzucker vor in der Krapp-, Scopolia-, Ipecacuanha- und Angelicawurzel, in den Sojabohnen, den Schminkbohnen, den Kaffeebohnen, in den Samen des Weizens, Roggens, Hafers, Hanfes, der Gerste, der Walnüsse, der Mandeln, in vielen frischen Wurzeln, besonders der Umbelliferen usw. Die Samen von *Aucuba japonica* enthalten sogar 27 Proz. Rohrzucker (Bourquelot, Hérissey.) Auch die meisten Früchte, der Honig, manche Mannaarten, sowie der Nektar vieler Blüten enthalten neben Invertzucker kleinere oder größere Mengen von Rohrzucker.

Nach Smolenski findet sich Rohrzucker im menschlichen Harn bei akuter Erkrankung des Pankreas und verursacht die Cammidgesche Phenylhydrazinreaktion.

Künstliche Bildungsweisen des Rohrzuckers sind bisher nicht bekannt. Zur Darstellung desselben dient hauptsächlich der Saft des Zuckerrohrs und der Runkelrüben. Kleinere Mengen von Rohrzucker werden auch aus dem Safte der Palmen und der Ahornarten gewonnen.

Die Weltproduktion an Rohrzucker betrug i. J. 1908/09 14 Millionen Tonnen (à 1000 Kilo), wovon etwa die Hälfte auf Zuckerrohr-, 9000 Tonnen auf Ahorn-, 12000 Tonnen auf Palmen- und der Rest auf Rübenzucker entfällt. Deutschland produzierte 1908/09 zwei Millionen Tonnen Rübenzucker.

a) Gewinnung aus Zuckerrohr. Hierfür kommen nur tropische und subtropische Länder in Betracht, wie Westindien (besonders Kuba), Südamerika, Australien, Ägypten, Mauritius, Ostindien, Java, Philippinen usw. In Europa wird nur in Malaga Zuckerrohr in größerem Umfange kultiviert. Der Saft des Zuckerrohrs, welcher etwa neun Zehntel der ganzen Pflanze ausmacht, enthält 18 bis 19 Proz. Rohrzucker. Zur Darstellung desselben wird der aus dem zerkleinerten Zuckerrohr durch wiederholtes Auspressen, in größeren Fabriken auch durch Diffusion (s. unten) gewonnene Saft zunächst durch Aufkochen mit etwas Kalkmilch von der geringen Menge der in demselben enthaltenen Pflanzensäuren, Eiweißstoffe und anderen Begleiter des Zuckers befreit, hierauf die von dem abgeschiedenen grünen Schaum getrennte Zuckerlösung meist in Vakuumapparaten bis zum Kristallisationspunkt eingekocht und die so erzielte Masse schließlich unter zeitweiligem Umrühren der Kristallisation überlassen. Sobald die Masse eine körnige Beschaffenheit angenommen hat, schleudert man die Kristalle in Zentrifugen aus oder läßt die braune Mutterlauge — Melasse — von den Kristallen abtropfen, indem man die am Boden der Kristallisiergefäße befindlichen Löcher öffnet. Nach Verlauf von einigen Wochen ist die Melasse so weit abgetropft, daß der zurückbleibende Rohrzucker als ein gelbes, körniges Pulver unter dem Namen Rohzucker, Farinzucker, Muscovade, Cassonade in den Handel gebracht werden kann. In der neueren Zeit sucht man immer mehr und mehr die bei der Rübenzuckergewinnung gemachten Erfahrungen auf die früher höchst primitive Zuckergewinnung aus Zuckerrohr zu übertragen.

Die bei der Rohrzuckerfabrikation aus Zuckerrohr, je nach den klimatischen Verhältnissen, in sehr verschiedener Menge als Nebenprodukt erhaltene Melasse bildet eine dunkel rotbraune, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von stark süßem Geschmack. Sie besteht aus einer konzentrierten Lösung von

Rohrzucker und Invertzucker, der kleine Mengen von Caramel und von anorganischen Salzen beigemengt sind.

Ein großer Teil dieser Melasse wird an Ort und Stelle zur Rumbereitung (s. S. 214) verwendet, ein anderer Teil findet als flüssiger Zucker direkt als Nahrungsmittel Verwendung und gelangt als Kolonialsirup oder als indischer Sirup in den Handel.

Zur weiteren Reinigung wird der Kolonial-Rohrzucker (zum Teil in Europa) in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Eiweiß oder Blut geklärt, alsdann durch Filtrieren über Knochenkohle entfärbt und hierauf im Vakuum so weit eingedampft, daß der Zucker in den auf 80° erhitzten Pfannen, in welche man die eingedickte Masse ausfließen läßt, zu kristallisieren anfängt. Sobald die Kristallbildung an der Oberfläche und an den Wänden beginnt, rührt man die Masse öfter um, um hierdurch die Bildung von nur kleinen Kristallen zu veranlassen, und füllt schließlich den auf 50° abgekühlten Kristallbrei zur vollständigen Erkaltung und Auskristallisation in die Zuckerbrotformen. Nach dem Erkalten des Zuckers öffnet man die Spitze der Formen, damit der zwischen den kleinen Zuckerkristallen befindliche Sirup abfließe. Den nicht freiwillig abfließenden Teil des Sirups entfernt man alsdann durch Absaugen oder durch Ausschleudern mittels Zentrifugalmaschinen, bezüglich durch das Decken, d. h. durch langsame Verdrängung des noch zwischen den Zuckerkristallen befindlichen Sirups mittels reiner Zuckerlösung. Die gedeckten Zuckerbrote werden schließlich getrocknet.

b) Gewinnung aus Rüben. Die Darstellung von Zucker aus dem Safte der Rüben ist eine wesentlich umständlichere, als die aus dem Safte des Zuckerrohrs, da ersterer gewöhnlich geringere Mengen von Zucker und größere Quantitäten von Eiweißstoffen, von Pectin, von Salzen usw. enthält. Die in dem Rübensaft enthaltene Zuckermenge schwankt zwischen 9,5 und 17,5 Proz., sie beträgt im Mittel 14 Proz.

Zur Darstellung des Rübenzuckers wird der durch Auslaugen der zerkleinerten Zuckerrüben (durch Diffusion [1]) gewonnene Saft unter Zusatz von etwas Kalkmilch (auf 100 Tle. Saft $^1/_2$ bis 1 Tl. Ätzkalk) erhitzt, um hierdurch die vorhandenen Pflanzensäuren zu neutralisieren und Schleim- und Eiweißstoffe zur Abscheidung zu bringen — Scheidung —. Die in Form des Scheideschlammes ausgeschiedenen Stoffe werden von dem Zuckersaft mittels Filterpressen getrennt und letzterer alsdann durch Einleiten von Kohlensäure von Kalk, welcher sich in Gestalt von Zuckerkalk in Lösung befindet, und von gebildetem Ätzkali und Ätznatron befreit — Saturation —. Der von dem ausgeschiedenen Saturationsschlamm abermals durch Filterpressen getrennte Saft — Dünnsaft — wird hierauf durch Knochenkohle entfärbt und alsdann durch Eindampfen in Vakuumapparaten konzentriert.

[1]) Das Auslaugen der Rübenschnitzel geschieht in zylindrischen Eisengefäßen (Diffuseuren), von denen 10 bis 12 derartig durch Röhren miteinander in Verbindung stehen, daß der aus dem einen Zylinder unten austretende Saft in den nächsten von oben eintritt (Diffusionsbatterie). In jedem Diffuseur befindet sich zur Erwärmung eine Dampfschlange, durch welche der erste auf 20°, der zweite auf 30°, die folgenden bis auf 90° erwärmt werden. Die letzten Diffuseure werden auf etwas niedrigere Temperatur gebracht. Das zum Auslaugen benutzte Wasser tritt zunächst in einen Diffuseur, dessen Inhalt bereits nahezu von Zucker erschöpft ist. Im zweiten Diffuseur trifft die so erhaltene Lösung zuckerreichere Rübenschnitzel und so fort, bis sie schließlich mit frischen Schnitzeln in Berührung kommt. Es resultiert auf diese Weise schließlich eine Zuckerlösung von annähernd dem Rohrzuckergehalt der angewendeten Zuckerrüben.

In vielen Zuckerfabriken geschieht die Saturation mit Kohlensäure nur bis zu einer Alkalität von 0,04 Proz. Die letzten Reste von gelöstem Kalk werden dann bei Siedehitze durch Schwefligsäureanhydrid als sehr schwer lösliches Calciumsulfit ausgeschieden und die Flüssigkeit dann durch Kiesfilter oder Filterpressen geklärt. Durch vorsichtige Wiederholung letzterer Operationen kann die Anwendung von Knochenkohle zur Entfärbung umgangen werden.

Die Scheidung und Saturation wurde früher allgemein, und zum Teil auch gegenwärtig noch, getrennt, und zwar nacheinander ausgeführt. In der neueren Zeit sind indessen Verfahren eingeführt worden, bei welchen Scheidung und Saturation ganz oder größtenteils in einer Operation vereinigt sind.

Dem schließlichen Einkochen des konzentrierten Dünnsaftes — des Dicksaftes oder Klärsels — bis zum Kristallisationspunkt geht eine nochmalige Saturation mit CO^2 und Filtration durch Knochenkohle oder Behandlung mit SO^2 und einfaches Filtrieren voraus. Das Einkochen bis zum Kristallisationspunkt wird in den Vakuumapparaten entweder nur so weit fortgesetzt, daß die Kristallisation erst bei dem Erkalten in den sogenannten Kühlern erfolgt — Blankkochen —, oder daß sie bereits in der Vakuumpfanne eintritt — Kochen auf Korn —. Der entweder blank oder auf Korn verkochte Dicksaft gelangt aus den Vakuumpfannen zur teilweisen Abkühlung in ein kupfernes Gefäß, den Kühler, aus welchem er schließlich, nachdem die Masse (Füllmasse) eine geeignete Temperatur angenommen hat und durch Rühren Kristalle in gewünschter Feinheit und in hinlänglicher Menge gebildet sind, in eiserne Kästen zur vollständigen Auskristallisation eingefüllt wird. Nach beendigter Kristallisation wird die Kristallmasse mit oder ohne Zusatz von etwas Zuckersirup gleichmäßig zerkleinert und alsdann in Zentrifugen ausgeschleudert.

Um den Zucker noch zu gewinnen, welcher in dem von dem ersten Kristallisationsprodukt beim Ausschleudern abfließenden Sirup noch enthalten ist, wird letzterer von neuem im Vakuum eingedampft und alsdann abermals der langsamen Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen, meist etwas größer ausgebildeten Kristalle werden zentrifugiert und der hierbei abfließende Sirup zur Erzielung eines dritten Kristallisationsproduktes nochmals verkocht. Den schließlich resultierenden braunen Sirup, welcher infolge seines beträchtlichen Gehaltes an Invertzucker und Salzen nur schwierig noch Kristalle von Rohrzucker ausscheidet, pflegt man in großen Zisternen anzusammeln, um durch monatelanges Stehenlassen hieraus noch Kristalle zu erzielen. Der von letzteren Kristallen getrennte schmutzigbraune, unangenehm riechende und schmeckende Sirup, die Rübenmelasse, dient entweder zur Fabrikation von Spiritus (s. S. 214) oder als Viehfutter, oder man sucht den darin noch enthaltenen Rohrzucker durch das Strontianverfahren zu gewinnen.

Durch das von Dubrunfaut für diese Zwecke zuerst angegebene, jetzt veraltete osmotische Verfahren war man bemüht, den größten Teil der Salze, welche die Kristallisierbarkeit des in der Melasse enthaltenen Zuckers beeinträchtigen, durch Dialyse zu entfernen. Obschon der Zucker zu den Kristalloiden gehört, so diffundiert er doch durch das als Dialysatormembran benutzte Pergamentpapier ungleich langsamer, als die ihm beigemengten Salze und kann daher ohne beträchtlichen Verlust von der Hauptmenge derselben durch Dialyse befreit werden. Die auf diese Weise möglichst von Salzen befreite Zuckerlösung lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum dann von neuem Kristalle.

Die Entzuckerung der Melasse mittels des jetzt nur im Gebrauch befindlichen Scheiblerschen Strontianverfahrens beruht auf der Abscheidung des Rohrzuckers als Monostrontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.SrO + 5H^2O$. 100 kg Melasse werden in 115 Liter heißer Strontiumhydroxydlösung von 30 Proz. $Sr(OH)^2 + 8H^2O$ gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen in Kästen aus Eisenblech gebracht, welche an einem kühlen Orte stehen. Die Kristallisation des Monostrontiumsaccharats wird durch Eintragen einiger Kristalle dieser Verbindung eingeleitet. Ist die ganze Lösung hierdurch kristallinisch erstarrt, so wird dieselbe durch Umrühren zerkleinert und in Filterpressen abgepreßt. Das abgepreßte Monostrontiumsaccharat enthält 75 bis 80 Proz. des in der Melasse enthaltenen Zuckers, der Rest befindet sich in der abgepreßten Flüssigkeit (F). Aus dem Monostrontiumsaccharat wird der Zucker durch Anrühren desselben mit Wasser und Zerlegen durch CO^2 bei 60^0 gewonnen. Das hierbei ausgeschiedene Strontiumcarbonat wird nach dem Abpressen, Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Strontiumoxyd verwandelt und hieraus wieder Strontiumhydroxyd dargestellt.

Um aus der ablaufenden Flüssigkeit (F) den Rest des Zuckers abzuscheiden, wird dieselbe zum Kochen erhitzt und mit so viel Strontiumhydroxyd versetzt, daß Distrontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.2SrO$, gebildet wird. Bei Kochhitze wird alsdann der noch vorhandene Zucker als sandiges, in Wasser unlösliches Pulver von Distrontiumsaccharat vollständig abgeschieden. Letzteres wird alsdann durch Behandlung mit neuen Melassemengen in Monostrontiumsaccharat übergeführt und dieses hierauf weiter auf Zucker verarbeitet.

Das Elutionsverfahren, welches vor Einführung des Strontiumverfahrens zur Entzuckerung der Melasse im Gebrauch war, bestand darin, daß die Melasse zunächst mit Wasser bis zu einem Zuckergehalt von 7 Proz. verdünnt und der Zucker alsdann durch Zusatz von gepulvertem Ätzkalk zunächst in fast unlöslichen Melassekalk, Tricalciumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.3CaO$, übergeführt wurde. Das Tricalciumsaccharat, welches den in der Melasse enthaltenen Rohrzucker nahezu vollständig enthält, wurde alsdann in Filterpressen abgepreßt und entweder zur Reinigung von frischem Rübensaft, an Stelle von Ätzkalk, verwendet oder durch Zerlegen mit Kohlensäure weiter auf Rohrzucker verarbeitet. Für letzteren Zweck wurde das Tricalciumsaccharat weiter dadurch gereinigt, daß dasselbe getrocknet und hierauf im gekörnten Zustande mit verdünntem Alkohol ausgezogen wurde. Der hierbei in nahezu reinem Zustande zurückbleibende Zuckerkalk wurde dann schließlich weiter auf Rohrzucker durch Zerlegen mit Kohlensäure verarbeitet (Scheibler, Seiferth).

Die Verarbeitung des in den Rübenzuckerfabriken gewonnenen Rohzuckers auf Raffinadezucker geschieht meist in besonderen Fabriken, den Zuckerraffinerien, in einer ähnlichen Weise wie die des Roh-Kolonialzuckers (s. S. 994). Die Klärung der genügend vorgereinigten Zuckerlösungen kann hierbei auch durch Zusatz von 0,1 Proz. Soxhletscher Masse (aus gleichen Teilen Holzschleifmehl und geschlämmtem Kieselgur bestehend) und darauffolgendes Filtrieren durch Filterpressen geschehen.

c) Gewinnung aus Ahorn und Palmen. Zur Gewinnung von Ahorn- und Palmenzucker werden die Stämme von *Acer saccharinum*, bzw. von *Micrococos chilensis*, *Sanguerus Rumphii* und anderen Palmen angebohrt und der ausfließende Saft dann in ähnlicher Weise verarbeitet wie der des Zuckerrohrs. Der Ahornzucker wird besonders in Kanada, der Palmenzucker in Ostindien und auf Java gewonnen.

Um den Rohrzucker in Pflanzensäften nachzuweisen, bzw. denselben daraus zu isolieren, kann man sich des im vorstehenden beschriebenen Strontianverfahrens bedienen.

Zu diesem Zwecke extrahiert man die zerkleinerten Pflanzenteile heiß mit Alkohol von 90 Proz., destilliert den Alkohol unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat ab, fällt aus der wässerigen Lösung des Destillationsrückstandes Farb- und Extraktivstoffe vorsichtig mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch H^2S, verjagt aus der abermals filtrierten Flüssigkeit H^2S durch Einleiten von CO^2 und kocht dann mit Strontianlösung im Überschuß.

Für den gleichen Zweck läßt sich mit Vorteil auch die biologisch-chemische Methode von Em. Bourquelot verwenden. Nach derselben werden die frisch zerkleinerten Pflanzenteile durch Auskochen mit Alkohol extrahiert, die Auszüge dann durch Destillation, unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat (um die Pflanzensäuren zu binden), von Alkohol befreit und der Rückstand in Wasser bis zum Gewicht des angewendeten Untersuchungsmaterials gelöst. Diese Lösung (L) wird hierauf in zwei gleiche Teile geteilt und dann in dem einen Teil direkt, in dem anderen nach viertägiger Einwirkung von Invertin (je nach Entfärbung mit Bleiessig) das optische Drehungsvermögen bestimmt. Ferner wird in der Lösung (L) die Menge des auf Fehlingsche Kupferlösung reduzierend wirkenden Kupfers vor und nach der Einwirkung von Invertin ermittelt und schließlich aus den hierbei gefundenen Werten, im Verein mit dem beobachteten Drehungsvermögen die Menge des Rohrzuckers berechnet. (Vgl. Archiv d. Pharmazie 1907, S. 164, 185.)

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Handelssorten des Zuckers, wie z. B. Raffinade, Kristallzucker, Kandiszucker, Meliszucker, Kochzucker, Farinzucker usw. Der Raffinadezucker, das erste Kristallisationsprodukt der gereinigten Zuckerlösung, welcher meist in der bekannten Zuckerhutform in den Handel kommt, besteht aus einem festen Konglomerat sehr kleiner, farbloser Kristalle. Um die Weiße desselben zu erhöhen, versetzen ihn die Fabrikanten häufig mit sehr kleinen Mengen von Ultramarin, Indigcarmin oder anderen blauen Farbstoffen. Der sogenannte Kristallzucker, welcher gewöhnlich aus dem durch langsames Erkalten erzielten zweiten, durch Ausschleudern und sorgfältiges Auswaschen gereinigten Kristallisationsprodukt besteht, bildet kleine, ziemlich gut ausgebildete, lockere Prismen, der gewöhnlich nur aus Kolonialrohrzucker durch langsame Kristallisation dargestellte Kandiszucker große, harte, durchsichtige, an Fäden zu Stalaktiten vereinigte Kristalle. Die übrigen oben erwähnten Handelssorten des Zuckers sind infolge eines kleineren oder größeren Melassegehaltes mehr oder minder gelb gefärbt. Zu ihrer Herstellung dienen die zweiten und dritten Kristallisationen des Rohrzuckers, die sogenannten Nachprodukte. Als Saftmelis wird ein in Würfel- oder Zuckerhutform im Handel vorkommender Konsumzucker bezeichnet, der bisweilen in den Rübenzuckerfabriken direkt aus Rübensaft gewonnen wird. Derselbe ist weniger rein als die Raffinade.

Andere Handelssorten sind noch der Pile- oder Stückenzucker, Zucker in kleinen, unregelmäßigen Stücken, durch Zerkleinern von Melisbroten oder von zentrifugierter Zuckermasse hergestellt; Würfel-

zucker, und zwar a) Raffinadewürfelzucker, durch Zerschneiden von Raffinadebroten gewonnen; b) Preßwürfelzucker, durch Zerschneiden des in Stangen oder Platten gepreßten zentrifugierten Zuckers erhalten.

Eigenschaften. Der Rohrzucker bildet bei langsamer Verdunstung große, wasserhelle, monokline Prismen vom spez. Gew. 1,595. In Wasser löst er sich unter Temperaturerniedrigung leicht auf zu einer farblosen, rein süß schmeckenden Flüssigkeit: 100 Tle. Wasser lösen bei 15^0 195 Tle., bei 49^0 249 Tle., bei 100^0 471 Tle. Rohrzucker. In Alkohol, namentlich in absolutem, ist der Rohrzucker nur wenig, in Äther gar nicht löslich: 106 Tle. Alkohol von 90 Proz. lösen bei 15^0 1 Tl., 100 Tle. siedender absoluter Alkohol etwas mehr als 1 Tl. Rohrzucker.

Die wässerige Rohrzuckerlösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, und zwar beträgt bei $+ 20^0$ das spezifische Drehungsvermögen für den gelben Strahl D des Natriumlichtes für eine 10 proz. Lösung: $[a]_D = + 66{,}496^0$, oder allgemein für jede Konzentration $[a]_D = 66{,}386 + 0{,}015035 \,.\, P - 0.0003986 \,.\, P^2$ (P = Prozentgehalt an Rohrzucker) (Tollens). Bei 100^0 erleidet der Rohrzucker keine Veränderung; bei 160^0 schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer blaßgelben, glasartigen, hygroskopischen, amorphen Masse — Gerstenzucker —, welche bei längerer Aufbewahrung jedoch wieder kristallinisch wird. Erhält man dagegen den geschmolzenen Zucker längere Zeit auf 169^0, so zersetzt er sich, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, und in Lävulosan: $C^6H^{10}O^5$ (s. S. 984):

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5.$$

Bei 200 bis 220^0 verwandelt sich der Rohrzucker unter Abgabe von Wasser und Entwickelung eigentümlich riechender Dämpfe in eine braune, hygroskopische, nicht mehr süß schmeckende Masse — Caramel —, welche nicht imstande ist, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. Der Caramel ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, deren Hauptmenge in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{18}O^9$ entspricht.

Der Caramel selbst, sowie seine Lösung in verdünntem Alkohol — *Tinctura sacchari tosti* — finden unter dem Namen Zuckercouleur eine Verwendung zum Färben von Bier, Wein und von anderen Getränken.

Bei sehr starkem Erhitzen bläht sich der Rohrzucker unter vollständiger Zersetzung stark auf und verwandelt sich unter Entwickelung von CO, CO^2, H^2O, Sumpfgas, Aceton, Aldehyd, Essigsäure usw. schließlich in eine lockere, glänzende, schwer verbrennliche Kohle — Zuckerkohle —.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Rohrzucker schon in der Kälte braun und verwandelt ihn allmählich unter Bildung von Ameisensäure und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in eine schwarze,

kohlige Masse — Unterschied von Milch- und Traubenzucker —. Verdünnte Schwefelsäure führt ihn langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Invertzucker, d. h. ein Gemenge gleicher Moleküle Trauben- und Fruchtzucker (s. S. 986), über:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6.$$

Die nämliche Umwandlung — Inversion — bewirken unter den gleichen Bedingungen auch die übrigen Mineralsäuren, ebenso die stärkeren organischen Säuren. Auch durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung, sowie durch die Einwirkung des Invertins der Hefe und anderer Fermente wird der Rohrzucker invertiert und hierdurch in den gärungsfähigen Zustand übergeführt (s. S. 957). Chemisch reiner Rohrzucker zeigt beim Kochen seiner wässerigen Lösung größere Beständigkeit als käuflicher Rohrzucker.

Wird der Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so wird neben braunen, flockigen Massen, den sogenannten Humin- oder Ulminsubstanzen, Ameisensäure und Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$ oder $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO.OH$, β-Acetylpropionsäure, bzw. $CH^3—C(OH)—CH^2—CH^2—CO.O$, γ-Oxyvaleriansäurelacton, gebildet.

Die Lävulinsäure, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Traubenzucker, Fruchtzucker und aus Milchzucker, Stärke, sowie aus allen wirklichen Kohlehydraten erzeugt wird, kristallisiert in großen, zerfließlichen, bei 32 bis 33° schmelzenden, bei 238 bis 240° siedenden, tafelförmigen Kristallen. Lävulinsäure entsteht ferner, neben Lävulinsäurealdehyd: $C^5H^8O^2$, vom Siedep. 187°, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf das Ozonid des Parakautschuks (Harries). Synthetisch wird dieselbe erhalten durch Kochen des bei 141° (14 mm Druck) siedenden Acetbernsteinsäureäthers (siehe S. 663) mit Salzsäure. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150 bis 200° wird sie in Normal-Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$ (s. S. 460), übergeführt.

Zur Darstellung der Lävulinsäure erhitzt man 500 g Rohrzucker mit 1000 g Wasser und 250 g roher konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade, als noch eine Abscheidung von braunen Huminsubstanzen stattfindet (2 bis 3 Tage). Die filtrierte Flüssigkeit wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Destillationsrückstand dann für sich destilliert und die zwischen 220 bis 250° übergehenden Anteile gesondert. Durch starkes Abkühlen und Absaugen der ausgeschiedenen Kristalle wird die Lävulinsäure rein erhalten. Ausbeute 8 Proz. Bei Anwendung von Stärke und schließlichem Destillieren der rohen Säure im Vakuum werden 13 Proz. Ausbeute erhalten (Tollens, Rieschbieth).

Die Lävulinsäure gehört zu einer Säuregruppe, welche man als Ketonsäuren bezeichnet (s. S. 540), sie geht daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin leicht Verbindungen ein.

Das lävulinsaure Calcium: $(C^5H^7O^3)^2Ca + 2\,H^2O$, bildet leicht lösliche Nadeln, das lävulinsaure Silber: $C^5H^7AgO^3$, schwer lösliche Blättchen.

Phenylhydrazin-Lävulinsäure: $C^6H^5.N^2H:C<\begin{matrix}CH^3\\CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, findet unter dem Namen Antithermin als Antipyreticum beschränkte arz-

neiliche Anwendung (Nicot). Zur Darstellung derselben vermischt man eine essigsaure Lösung von 108 Tln. Phenylhydrazin mit einer wässerigen Lösung von 116 Tln. Lävulinsäure. Der sofort entstehende Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Das Antithermin bildet farblose, harte Kristalle von kaum wahrnehmbarem Geschmack, die bei 108° schmelzen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Leichter wird es von siedendem Wasser und von kochendem Alkohol gelöst. Die Lösung reagiert neutral. Durch Mineralsäuren zerfällt das Antithermin in seine Komponenten. Bei 170° geht es unter Wasserabgabe in das bei 107° schmelzende Phenylhydrazin-Lävulinsäureanhydrid: $C^{11}H^{12}N^2O$, über.

Die Reinheit des Antithermins ergibt sich durch obige Eigenschaften.

Gegen Salzsäure und Resorcin verhält sich der Rohrzucker wie der Fruchtzucker, s. S. 985.

Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destilliert, liefert der Rohrzucker neben Furfurol: $C^5H^4O^2$, viel Ameisensäure unter Zurücklassung einer braunen, kohligen Substanz. In kleiner Menge entsteht das Furfurol auch beim Kochen von Rohr- und anderen Zuckerarten mit verdünnten Säuren, ja sogar mit Wasser allein. Es findet sich daher auch in geringer Menge im Bier und besonders in den Fuselölen des Branntweins (Förster). Auch beim Erhitzen der Kohlehydrate überhaupt (s. S. 900), sowie auch der Glycoside wird Furfurol gebildet: Vorkommen im Holzessig, der Essigsäure usw. (V. Meyer). Reichliche Mengen von Furfurol entstehen auch beim Kochen der Pentosen und der Pentosane (s. S. 309) mit verdünnter Schwefelsäure (Tollens).

Das Furfurol: $C^5H^4O^2$ (Furol, Furanaldehyd), der Aldehyd der Brenzschleimsäure (s. S. 609), findet sich in kleiner Menge in dem wässerigen Destillat der Gewürznelken, des Kümmelsamens, der Moschuskörner und vermutlich noch vieler anderer Pflanzenteile. Das Furfurol bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 162° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,163 bei 13°. Dasselbe wird in reichlicher Menge gebildet bei der Destillation von 1 Tl. Weizenkleie mit 1 Tl. Schwefelsäure, die mit 3 Tln. Wasser verdünnt ist. Aus dem Destillat scheidet man das Furfurol durch Zusatz von Kochsalz ab und rektifiziert dasselbe wiederholt (Schwanert).

Das Furfurol, ein direkter Abkömmling des Furfurans: C^4H^4O (siehe dort), zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds. An der Luft bräunt es sich. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert es Furfuralkohol: $C^5H^6O^2$, eine wasserhelle, bei 80° (18 mm Druck) siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation mit Ag^2O Brenzschleimsäure: $C^5H^4O^3$. Beide Verbindungen entstehen nebeneinander, wenn man Furfurol tropfenweise bei 35° zu Natronlauge (1:2) fließen läßt. Das Furfurol löst sich in 12 Tln. Wasser von 13°. Über den Nachweis des Furfurols s. S. 900, über dessen Verwendung als Reagens S. 697.

Ein Gemisch aus Furfurol und Methylfurfurol: $C^5H^3(CH^3)O^2$, — Fucusol — entsteht aus Fucusarten unter den gleichen Bedingungen, wie das Furfurol aus Weizenkleie (Tollens). Das Methylfurfurol siedet bei 182 bis 184°. Löst man davon einen Tropfen in 5 ccm Alkohol und unterschichtet diese Lösung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so tritt über der zunächst gebildeten rotbraunen Zone allmählich eine grüne Färbung auf.

Wird der Rohrzucker mit 3 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 bis 1,30 bei einer Temperatur von 50° behandelt, so verwandelt sich derselbe vollständig in Zuckersäure: $C^6H^{10}O^8$ (s. S. 608):

$$C^{12}H^{22}O^{11} + 6\,O = 2\,C^6H^{10}O^8 + H^2O.$$

Bei Anwendung von höherer Temperatur wird die zunächst gebildete Zuckersäure in Weinsäure: $C^4H^6O^6$, und schließlich in Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, übergeführt. Trägt man gepulverten Rohrzucker in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so entsteht Nitrosaccharose: $C^{12}H^{18}(NO^2)^4O^{11}$, als eine amorphe, explosive Substanz.

Chlor und Brom führen den Rohrzucker in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (s. S. 564), über. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird Saccharoseoctacetat: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$, als amorphe, unlösliche Masse gebildet.

Kalilauge bräunt in der Kälte den Rohrzucker nicht — Unterschied von Traubenzucker —, beim Kochen damit findet unter Braunfärbung Zersetzung statt. Schmilzt man den Rohrzucker mit wasserhaltigem Kalihydrat, so entstehen besonders Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, während schmelzendes, trockenes Kalihydrat Oxalsäure und Kohlensäure erzeugt. Mit viel gebranntem Kalk destilliert, zerfällt er in Wasser, Kohlensäure, Aceton und einen als Metaceton: $C^6H^{10}O$, bezeichneten Stoff. Letzterer bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure liefert. Das Metaceton ist ein Gemisch aus Propylaldehyd, Furfuran: C^4H^4O, Siedep. 32°, Methylfurfuran: $C^4H^3(CH^3)O$, Siedep. 63°, Dimethylfurfuran: $C^4H^2(CH^3)^2O$, Siedep. 94°, und Kohlenwasserstoffen.

In seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol besitzt der Rohrzucker die Fähigkeit, beim Zusammenbringen mit Metalloxyden Additionsprodukte damit zu bilden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen — Saccharate — zeigen alkalische Reaktion; durch Kohlensäure werden dieselben zerlegt. Baryumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.BaO$, entsteht als körniger Niederschlag beim Aufkochen einer Lösung von $Ba(OH)^2$ in Zuckerlösung. Strontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.SrO + 5\,H^2O$, und $C^{12}H^{22}O^{11}.2\,SrO$ (s. S. 996). Aus einer Mischung von Kalkmilch mit viel Zuckerlösung scheidet Alkohol Monocalcium-Saccharat, Einfach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$, als weißen Niederschlag ab, während beim Kochen der mit Ätzkalk gesättigten Zuckerlösung Tricalcium-Saccharat, Dreifach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{22}O^{11}.3\,CaO$, als amorphes Pulver niederfällt. Letzteres ist in Wasser wenig löslich, wird aber von Rohrzuckerlösung, unter Bildung von Monocalcium-Saccharat, in reichlicher Menge aufgelöst. Als **Antacetin** arzneilich empfohlen; in Zuckerlösung als Verdickungs- und Entsäurungsmittel für Rahm und Schlagsahne verwendet.

Natriumsaccharat wird als eine gelatinöse, in Wasser lösliche Masse erhalten beim Versetzen von alkoholischer Rohrzuckerlösung mit alkoholischer Natronlauge. In Lösung arzneilich empfohlen.

Ein Bleisaccharat: $C^{12}H^{20}PbO^{11}.PbO$, wird als ein anfänglich amorpher, allmählich kristallinisch werdender Niederschlag erhalten beim Abkühlen einer mit Bleioxyd gekochten oder einer mit Bleiessig und Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung. Bleiessig ruft allein keine Fällung in Rohrzuckerlösung hervor. Das Bleisaccharat ist von Kassner zur Entzuckerung der Melasse empfohlen worden. Eine ähnliche Zusammensetzung wie obige Saccharate besitzt auch das in Wasser lösliche Eisensaccharat (s. I. anorg. Tl., S. 848).

Bei Gegenwart von Ätzalkalien löst der Rohrzucker reichliche Mengen von Kupferhydroxyd zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf, welche nicht in der Kälte, wohl aber bei längerem Kochen alles Kupfer als rotes Kupferoxydul abscheidet. Fehlingsche Kupferlösung (s. Traubenzucker) bewirkt in wässeriger Rohrzuckerlösung daher in der Kälte und sogar bei einmaligem Aufkochen keine Reduktion. Letztere tritt, infolge einer Bildung von Invertzucker, erst bei längerem Kochen ein. Ähnlich wie gegen Fehlingsche Lösung verhält sich der Rohrzucker auch gegen Wismuttartrat, Kaliumquecksilberjodid und gegen Silbernitrat (s. Traubenzucker).

Gegen das Soldainische Reagens erweist sich der Rohrzucker indifferent, selbst beim Kochen. Dieses Reagens wird bereitet durch allmähliches Lösen von 15 g gefällten Kupfercarbonats in einer Lösung von 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 g Wasser unter Anwendung von Wärme. Die erzielte Lösung wird alsdann noch 2 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und dann filtriert.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Rohrzucker zu einer zerfließlichen, in kleinen Kristallen sich abscheidenden Verbindung: $C^{12}H^{22}O^{11} + NaCl$.

Zum Nachweis von Rohrzucker oder Zuckerkalk in Milch oder Rahm schüttelt man letztere mit einem gleichen Volum eines frisch bereiteten Gemisches aus 2 Volumen Bleiessig und 1 Volum Ammoniaklösung von 10 Proz. und bringt den dicken Brei sofort aufs Filter. 3 bis 4 ccm des klaren Filtrats werden hierauf mit dem doppelten Volum einer Mischung aus 20 ccm alkoholischer Diphenylaminlösung von 5 Proz., 60 ccm Eisessig und 120 ccm Salzsäure (1 + 1) versetzt und in ein kochendes Wasserbad eingesenkt. Bei einem Gehalt an Rohrzucker bzw. Zuckerkalk tritt alsdann eine blaue Färbung ein, die je nach dem Rohrzuckergehalt rascher oder langsamer intensiver wird. Bei Abwesenheit von Rohrzucker tritt keine Färbung ein (S. Rothenfusser).

Spez. Gew. wässeriger Rohrzuckerlösung bei 17,5° nach Strohmer:

Rohrzucker Proz.	Spez. Gew.	Rohrzucker Proz.	Spez. Gew.	Rohrzucker Proz.	Spez. Gew.	Rohrzucker Proz.	Spez. Gew.
1	1,0040	17	1,0700	31	1,1343	47	1,2165
3	1,0120	19	1,0788	33	1,1440	49	1,2274
5	1,0200	20	1,0832	35	1,1540	50	1,2329
7	1,0281	21	1,0877	37	1,1641	55	1,2609
9	1,0363	23	1,0967	39	1,1743	60	1,2899
10	1,0401	25	1,1059	40	1,1794	65	1,3200
11	1,0446	27	1,1153	41	1,1846	70	1,3511
13	1,0530	29	1,1247	43	1,1951	75	1,3833
15	1,0614	30	1,1296	45	1,2057		

Anwendung. Der Rohrzucker findet eine überaus ausgedehnte Anwendung als Nahrungs- und Genußmittel, sowie zur Herstellung von Sirupen, zum Konservieren von Früchten usw. 1907/08 betrug in Deutschland der Konsum an Rohrzucker 19 kg pro Kopf der Bevölkerung.

Bestimmung des Rohrzuckers.

Um den Gehalt eines Zuckers oder einer Zuckerlösung an Rohrzucker quantitativ zu ermitteln, bedient man sich gewöhnlich der optischen Bestim-

mungsmethoden, d. h. der Ermittelung des Rotationsvermögens mittels des als Saccharimeter eingerichteten Polarisationsapparates.

Wie bereits S. 998 erwähnt, dreht der Rohrzucker die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar ist bei einer stets gleich bleibenden Länge der betreffenden Flüssigkeitsschicht der Drehungswinkel direkt proportional dem Zuckergehalt. Die gegenwärtig am meisten benutzten Saccharimeter, das Soleilsche und das Ventzke-Soleilsche oder Ventzke-Scheiblersche[1]), sind derartig eingerichtet, daß nicht die Drehung der Polarisationsebene gemessen wird, welche die Zuckerlösung hervorbringt, sondern daß die Dicke einer senkrecht zur Achse geschliffenen Quarzplatte ermittelt wird, deren Zirkumpolarisation derjenigen gleich ist, welche die zu prüfende Zuckerlösung verursacht. Genaue Versuche haben ergeben, daß eine Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,350 g reinen kristallisierten Rohrzucker enthält, in 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine ebenso starke Drehung der Polarisationsebene hervorruft wie eine 1 mm dicke Quarzplatte. Diesen Verhältnissen entsprechend ist die Skala des Soleilschen Apparates so eingerichtet, daß 100 Teilstriche derselben die durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke bezüglich durch eine 200 mm lange Schicht einer Zuckerlösung, welche bei 17,5° in 100 ccm 16,350 g reinen Rohrzuckers enthält, bewirkte Drehung ausdrücken. Will man daher den Rohrzuckergehalt eines Zuckers bestimmen, so löst man 16,350 g davon in Wasser auf, verdünnt die Lösung genau auf 100 ccm und bestimmt alsdann von dieser zuvor klar filtrierten Flüssigkeit mittels eines 200 mm langen Rohres im Soleilschen Saccharimeter das Drehungsvermögen. Die auf der Skala mit Zuhilfenahme des Nonius abgelesene Drehung entspricht alsdann ohne weiteres dem Prozentgehalt der geprüften Zuckerprobe an reinem Rohrzucker.

Bei dem Saccharimeter von Ventzke-Soleil oder von Ventzke-Scheibler ist die Teilung der Skala derartig eingerichtet, daß 26,048 g reinen Rohrzuckers auf 100 ccm Lösung bei 17,5° erforderlich sind, um bei 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine Drehung hervorzurufen, welche 100 Teilstrichen der Skala entspricht. Um daher bei letzterem Apparat die Gewichtsprozente Rohrzucker direkt auf der Skala ablesen zu können, ist es nötig, von dem zu prüfenden Zucker genau 26,048 g abzuwägen und dessen wässerige Lösung alsdann auf genau 100 ccm zu verdünnen: offizielle Methode.

Bei dem Polaristrobometer von Wild mit Zuckerskala ist die Skala derartig geteilt, daß bei einem Gehalt von 10 g reinen Rohrzuckers in 100 ccm Lösung, unter Anwendung eines Beobachtungsrohres von 200 mm Länge, jeder Teilstrich 1 Proz. Rohrzucker entspricht. 1° Wild (Zuckerskala) entspricht 0,1328° Wild (Kreisgrade); 1° Wild (Kreisgrad) entspricht 7,5281° Wild (Zuckerskala).

Im Ventzke-Soleil-Scheiblerschen Polarisationsapparat (mit Zuckerskala) entspricht somit bei 17,5° und bei einer Rohrlänge von 200 mm 1° der Drehung 0,26048 g Rohrzucker; das gleiche ist unter denselben Bedingungen der Fall bei dem Polarisationsapparat von Schmidt und Hänsch, wogegen bei den Polarisationsapparaten von Mitscherlich, Laurent und Wild (mit Kreisgradteilung) 1° Drehung unter obigen Bedingungen 0,75 g und bei dem Polarisationsapparat von Soleil-Dubosq 0,1635 g Rohrzucker entspricht.

Ist die Auflösung des zu polarisierenden Rohrzuckers mehr oder weniger gefärbt oder durch fremde Beimengungen getrübt, so versetzt man dieselbe

[1]) Über das Prinzip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

vor der Verdünnung auf 100 ccm mit einigen Tropfen Bleiessig, verdünnt alsdann die Mischung bis auf 100 ccm und filtriert dieselbe nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter.

Bestimmung des Rohrzuckers in der Schokolade. 13,024 g fein geraspelter Schokolade werden in einem Becherglase, nach dem Befeuchten mit Alkohol (um die Benetzung mit Wasser zu erleichtern), mit etwa 30 ccm Wasser 10 bis 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird die Mischung heiß durch ein Faltenfilter in einen $^{100}/_{110}$ ccm-Kolben filtriert und der Rückstand unter mehrmaliger Anfüllung des Filters heiß mit Wasser ausgewaschen, bis etwa 100 ccm Filtrat erzielt sind. Alsdann wird das Filtrat mit etwa 5 ccm Bleiessig und nach $^1/_4$stündigem Stehen mit einigen Tropfen Alaunlösung und etwas feuchtem Tonerdehydrat versetzt, die Mischung mit Wasser bis zur 110 ccm-Marke aufgefüllt und nach dem Umschütteln durch ein Faltenfilter klar filtriert.

Das auf diese Weise erzielte klare Filtrat ist schließlich im 200 mm-Rohr im Ventzke-Soleilschen oder im Ventzke-Scheiblerschen Apparat zu polarisieren. Die Menge des vorhandenen Rohrzuckers ergibt sich durch Vermehrung der abgelesenen Prozente um ein Zehntel und Multiplikation dieses Wertes mit 2.

Bei Benutzung eines anderen Polarisationsapparates ist von der zu untersuchenden Schokolade die Hälfte des jenem Apparat entsprechenden Normalgewichtes abzuwägen, bzw. die Menge des vorhandenen Rohrzuckers aus der beobachteten Drehung zu berechnen (s. oben).

Ist in der Schokolade neben Rohrzucker noch Invertzucker vorhanden, so wendet man zur Bestimmung des ersteren, nach dem Zuckersteuergesetz vom 9. Juli 1887, das Clergetsche Inversionsverfahren an:

26,048 g Schokolade werden, wie oben angegeben, mit Wasser zu 100 ccm extrahiert, von dieser Lösung 50 ccm mittels Pipette in einen 55 ccm-Kolben gebracht und diese Lösung, nach Zusatz von 2,5 ccm Bleiessig, einigen Tropfen Alaunlösung, etwas Tonerdehydrat und Wasser bis zur 55 ccm-Marke, direkt nach dem Filtrieren polarisiert (s. oben).

Zu der in dem 100 ccm-Kolben verbliebenen Lösung (= 13,024 g Schokolade) spült man die in der Pipette verbliebenen Flüssigkeitsteilchen mit wenig Wasser, fügt 5 ccm rauchender Salzsäure (von 1,188 spez. Gew.) zu und stellt dann den Kolben 15 Minuten in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 67 bis 70° erhalten wird. Hierauf kühlt man das Kölbchen rasch auf gewöhnliche Temperatur ab und füllt mit Wasser zu 100 ccm auf. Zeigt sich die Flüssigkeit gefärbt, so ist dieselbe noch mit 0,5 bis 1 g Blutkohle zu schütteln und schließlich durch ein doppeltes Filter zu filtrieren. Alsdann polarisiert man letztere Lösung bei 18 bis 22° (am besten bei derselben Temperatur, bei welcher die ursprüngliche Lösung polarisiert wurde). Die beobachtete Ablenkung, welche jetzt nach links gerichtet ist, ist der angewendeten Verdünnung wegen zu verdoppeln.

Zur Berechnung der Prozente Rohrzucker (R) ist die Ablenkung der ursprünglichen Lösung zu derjenigen der invertierten Lösung zu addieren, diese Summe (S) mit 100 zu multiplizieren und durch die Zahl $142{,}4 - {}^1/_2\,t$, wobei t die Temperatur der invertierten Lösung bei der Beobachtung bezeichnet, zu dividieren:

$$R = \frac{100\,S}{142{,}4 - {}^1/_2\,t}.$$

Führt man die Polarisation bei 20° aus, so kann in obiger Formel statt der Zahl 142,4 noch etwas genauer 142,66 gesetzt werden, wodurch sich ergibt:

$$R = \frac{100\,S}{142{,}66 - 10} = \frac{100\,S}{132{,}66} = 0{,}7538 \times S.$$

In ähnlicher Weise wie in der Schokolade ist auch der Rohrzuckergehalt in 13,024 g oder 26,048 g Konditorwaren: Dragées, Santoninzeltchen, Bonbons, Marzipan usw., Likören usw. zu bestimmen. Bei der Inversion der Liköre ist zuvor der Alkohol durch Eindampfen der eventuell neutralisierten Flüssigkeit zu entfernen.

Um in dem Rübensaft den Gehalt an Rohrzucker zu bestimmen, zerreibe man eine Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Rüben auf einem Reibeisen zu einem feinen Brei, presse letzteren durch ein wollenes Tuch stark aus, koliere den erhaltenen Saft, versetze 100 ccm davon mit 10 ccm Bleiessig, filtriere nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter und bestimme alsdann die Drehung mittels der 200 mm-Röhre des Saccharimeters. Der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergibt sich alsdann, wenn man die beobachtete Drehung um ein Zehntel vergrößert und letzteren Wert bei Anwendung des Soleilschen Saccharimeters mit 0,1635, bei Anwendung des Ventzke-Soleilschen oder des Ventzke-Scheiblerschen Saccharimeters mit 0,26048 multipliziert. Es sei z. B. nach Ventzke-Soleil eine Drehung von 60" beobachtet, so würde sich unter obigen Bedingungen der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergeben zu $(60 + 6) \times 0{,}26048 = 17{,}19$ Proz. Zur Umrechnung auf Gewichtsprozente bedarf es noch einer Division des gefundenen Prozentgehaltes durch das spez. Gew. des untersuchten Rübensaftes.

Bei Anwendung des Wildschen Polaristrobometers mit Zuckerskala ergibt sich, unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse, der Prozentgehalt an Rohrzucker direkt dem Gewicht nach, wenn man die mit dem 220 mm langen Beobachtungsrohr ermittelte Drehung durch das Zehnfache des spez. Gew. des untersuchten Saftes dividiert. Beträgt das spez. Gew. z. B. 1,06, die beobachtete Drehung 130,5°, so ergibt sich der Zuckergehalt als $\frac{130{,}5}{10 \times 1{,}06} = 12{,}31$ Proz.

Genauer gestalten sich die Resultate, wenn man 35 bis 40 g des Rübenbreies im Soxhletschen Apparat (s. Milch) mit absolutem Alkohol 2 bis 3 Stunden extrahiert. Der alkoholische Auszug wird mit einer genügenden Menge von Bleiessig versetzt, dann mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und der Polarisation unterworfen. Die beobachtete Drehung, multipliziert mit 0,26048 (Soleil-Ventzke-Scheiblerscher Apparat) oder multipliziert mit 0,1635 (Soleilscher Apparat), ergibt die in der abgewogenen Menge Rübenbrei enthaltene Zuckermenge.

Der mittels der Saccharimeter ermittelte Gehalt an Rohrzucker hat natürlich nur dann Anspruch auf Genauigkeit, wenn die zu untersuchende Substanz nur Rohrzucker und neben letzterem keine anderen Zuckerarten, wie Traubenzucker oder Invertzucker, enthält.

Um den Rohrzucker mittels Fehlingscher Kupferlösung quantitativ zu bestimmen, muß derselbe zunächst in Invertzucker übergeführt werden. Zu diesem Zwecke löse man etwa 1 g Zucker (genau gewogen) in 50 ccm Wasser, füge 10 Tropfen reiner Salzsäure von 25 Proz. zu, erwärme eine halbe Stunde lang im Wasserbade, neutralisiere die Flüssigkeit mit Sodalösung und verdünne sie schließlich nach dem Erkalten bis auf 100 ccm. In der so erzielten Lösung werde alsdann der Zuckergehalt unter Berücksichtigung des Reduktionsäquivalents des Invertzuckers (s. S. 987) bestimmt. 360 Tle. des auf diese Weise ermittelten Invertzuckers entsprechen 342 Tln. Rohrzucker.

Prüfung des Rohrzuckers. Zum arzneilichen Gebrauch werde der Rohrzucker nur in Gestalt von Raffinade oder von bestem Kristallzucker verwendet. Zur Herstellung der Fruchtsäfte diene möglichst ultramarinfreier Zucker, da ein etwas beträchtlicherer Ultramaringehalt eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zur Folge hat. Der Geschmack sei ein rein süßer. Der Zucker sei frei von jedem Geruch. Geringere, namentlich gepulverte Sorten zeigen häufig einen unangenehmen Melassegeruch. Letzterer macht sich besonders beim Öffnen der zuvor längere Zeit geschlossen gewesenen Aufbewahrungsgefäße bemerkbar.

In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse sich der Rohrzucker zu einer klaren oder doch nur sehr wenig trüben, selbst auch nach Verlauf mehrerer Stunden nichts absetzenden, geruchlosen, neutralen Flüssigkeit von rein süßem Geschmack auf, welche auf Zusatz von Alkohol keine Trübung erleidet.

Die wässerige Lösung des Rohrzuckers (1 : 20) werde durch Kaliumoxalat-, Silbernitrat- und Chlorbaryumlösung gar nicht, oder nach einiger Zeit doch nur schwach opalisierend getrübt. Schwefelwasserstoff verändere die Rohrzuckerlösung (1 : 20) nicht.

Schweflige Säure. Eine 1 : 2 bereitete Zuckerlösung werde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit frisch bereitetem, dünnem Stärkekleister, dem etwas Jodsäure oder Kaliumjodat: KJO^3, zugesetzt ist, überschichtet: allmählich eintretende blaue Zone.

Invertzucker. Die 1 : 10 bereitete, mit dem gleichen Volum Fehlingscher oder besser Soldainischer Kupferlösung gemischte wässerige Lösung des Rohrzuckers erleide durch einmaliges Aufkochen keine Veränderung; eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul weist auf einen Gehalt an Invertzucker hin. Fügt man ferner zu einer mit wenig Ammoniak versetzten, zum Kochen erhitzten Rohrzuckerlösung (1 : 10) einige Tropfen Silbernitratlösung (1 : 100), so zeige sich keine Veränderung. Bei Anwesenheit von Invertzucker entsteht eine Braunfärbung infolge einer Abscheidung von metallischem Silber.

Die *Pharmacopoea german. Ed. IV* läßt den *Sirupus simplex* (aus 3 Tln. Rohrzucker und 2 Tln. Wasser bereitet) auf Invertzucker (flüssigen Raffinadezucker) prüfen, indem 5 ccm einer wässerigen Lösung von 5 g Sirup in 50 ccm Wasser mit 5 ccm Fehlingscher Kupferlösung (s. S. 970) bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt werden; hierdurch soll nicht sofort eine gelbe oder rötliche Ausscheidung von Kupferoxydul erfolgen.

Zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker löse man 25 g davon in wenig Wasser, versetze mit etwas Bleiessig und fülle die Mischung zu 100 ccm auf. 60 ccm des Filtrats werden mit einer zur Ausfällung des Bleies genügenden Menge Natriumcarbonat versetzt und zu 75 ccm aufgefüllt. Von dieser abermals filtrierten Flüssigkeit sind 50 ccm = 10 g Zucker zur Bestimmung anzuwenden. Enthält der Zucker keine durch Bleiessig fällbaren Substanzen, so löst man 20 g davon zu 100 ccm auf, filtriert und verwendet 50 ccm des Filtrats.

50 ccm der obigen Zuckerlösungen werden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung (je 25 ccm Kupfer- und Seignettesalz-Natronlösung, s. S. 970) in einem Erlenmeyerschen Kolben gemischt und unter häufigem Schütteln möglichst rasch zum Kochen erhitzt. Hierauf erhalte man genau 2 Minuten mit kleiner Flamme im Kochen, füge dann 100 ccm kaltes Wasser zu, filtriere sofort durch ein mit einer Saugpumpe in Verbindung stehendes Asbestfilter und verfahre sonst, wie S. 975 angegeben. Zur Berechnung des

Invertzuckers lege man alsdann die nachstehende, von Herzfeld angegebene Tabelle zugrunde:

Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.	Cu mg	Invertzucker Proz.
50	0,05	120	0,40	190	0,79	260	1,19
60	0,09	130	0,45	200	0,85	270	1,24
70	0,14	140	0,51	210	0,90	280	1,30
80	0,19	150	0,56	220	0,96	290	1,36
90	0,24	160	0,62	230	1,02	300	1,41
100	0,30	170	0,68	240	1,07	310	1,47
110	0,35	180	0,74	250	1,13	315	1,50

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (s. S. 975).

Gute Raffinade-Rohrzucker enthalten keinen Invertzucker oder doch weniger als 0,05 Proz.

Der Wassergehalt des Raffinade-Rohrzuckers übersteige 0,1 Proz., der Aschengehalt 0,1 Proz. nicht wesentlich. Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Rohrzucker ist durch Polarisation zu bewirken (s. S. 1003).

Prüfung des Kolonialsirups. Der zu Speisezwecken, seltener zu arzneilichen Zwecken verwendete Kolonial- oder indische Sirup, *Sirupus hollandicus* (Zuckerrohrmelasse), bilde eine rotbraune, schwach sauer reagierende, rein süß und durchaus nicht sauer und unangenehm kratzend schmeckende, fast geruchlose, dicke Flüssigkeit von 1,40 bis 1,42 spez. Gew. In der drei- bis vierfachen Menge Wasser löse er sich zu einer rotbraunen Flüssigkeit klar auf, welche durch Bleiacetatlösung, sowie durch Zusatz eines drei- bis vierfachen Volums Alkohol nicht getrübt wird. Beim Erwärmen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entwickele der Sirup keinen oder doch nur einen sehr schwachen ammoniakalischen Geruch.

Gegenwärtig findet häufig die Raffineriemelasse, d. h. der letzte, unkristallisierbare Sirup, welcher bei der Raffination des Rübenrohzuckers resultiert, wegen ihres im Vergleich mit Kolonialsirup um die Hälfte billigeren Preises entweder direkt oder nach einfacher Filtration bzw. Neutralisation an Stelle von Kolonialsirup unter dem Namen Rübensirup oder gereinigter Rübensirup zum Genusse Verwendung. Der Rübensirup unterscheidet sich von dem Kolonialsirup einesteils durch die Farbe: schmutzigbraun bis schwarzbraun, anderenteils durch den rübenartigen Geruch und den weniger reinen, etwas kratzenden Geschmack. Bleiacetat, ebenso Alkohol (drei- bis vierfaches Volum) verursachen in der Auflösung der Raffineriemelasse (1 : 3) und noch mehr in der Rübenmelasse eine starke Trübung oder Fällung; Kali- oder Natronlauge bewirken beim gelinden Erwärmen infolge ihres Gehaltes an Ammoniaksalzen und an Aminbasen eine mehr oder weniger starke Ammoniakentwickelung.

Der Aschengehalt der Raffineriemelasse (4 bis 8 Proz.) und noch mehr der Rübenmelasse (etwa 10 Proz.) ist ein weit beträchtlicherer als der des Kolonialsirups (1,5 bis 2,5 Proz.).

Stärkesirup, welcher häufig der Raffineriemelasse, bisweilen auch dem Kolonialsirup beigemengt wird, erleidet in wässeriger Lösung (1 : 3) durch Zusatz eines drei- bis vierfachen Volums Alkohol, infolge ausgeschiedenen Dextrins, eine starke Trübung.

Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Molekulargewicht: 360 (*360,19 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 39,98; H: 6,16; O: 48,86; H^2O: 5,0.)

Lactobiose, *Saccharum lactis.*

Geschichtliches Der Milchzucker wurde i. J. 1619 von Fabricio Bartoletti als ein Bestandteil der Milch erkannt, um später (1698) durch Ludovico Testi in den Arzneischatz eingeführt zu werden.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bisher nur mit Sicherheit in der Milch der Säugetiere (2 bis 5,5 Proz.), sowie im Harn von Wöchnerinnen bei Milchstauung (Hofmeister, Kaltenbach) aufgefunden worden. Ob derselbe auch im Pflanzenreich, z. B. in den reifen Früchten von *Achras sapota*, vorkommt (Bouchardat), ist noch sehr zweifelhaft.

Darstellung. Der Milchzucker ist bis jetzt noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden. Zu seiner Gewinnung dienen ausschließlich die Molken, welche nach Abscheidung des Caseïns und des Fettes aus der Milch resultieren. Dieselben werden zunächst, besonders in den Sennhütten Oberbayerns, Tirols und der schweizerischen Kantone Bern und Luzern, bis zur Sirupskonsistenz eingedampft und hierauf zur Kristallisation an einen kühlen Ort beiseite gestellt. Der allmählich ausgeschiedene rohe Milchzucker gelangt alsdann, nachdem er von Mutterlauge möglichst befreit ist, in besonderen Fabriken zur weiteren Verarbeitung. Zu diesem Zwecke wird der rohe Milchzucker in der doppelten Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch Abschäumen und Kolieren, sowie durch einen geringen Alaunzusatz geklärt, durch Knochenkohle filtriert und nach genügender Konzentration (am geeignetsten in Vakuumapparaten) alsdann in kupfernen Gefäßen der Kristallisation überlassen. Der an den Wandungen in dicken Krusten oder an eingesenkten Holzstäbchen in Kristallstalaktiten abgeschiedene, meist noch sehr schwach gelblich gefärbte Milchzucker wird nach dem Abtropfen und Trocknen direkt in den Handel gebracht. Dieser für die praktischen Zwecke genügend reine Milchzucker kann leicht durch Umkristallisation aus der dreifachen Menge kochenden Wassers, unter Zufügung von etwas Tierkohle, in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden.

Milchzucker wird jetzt vielfach auch in Norddeutschland fabrikmäßig dargestellt. Hier werden die möglichst frischen, nötigenfalls mit Soda annähernd neutralisierten Molken im Vakuum zur Sirupskonsistenz eingedampft, die beim Stehen an einem kühlen Orte ausgeschiedenen Kristalle in Zentrifugen ausgeschleudert und alsdann in obiger Weise weiter gereinigt.

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet harte, zwischen den Zähnen knirschende, wohl ausgebildete Kristalle des rhombischen Systems von 1,543 spez. Gew. Die Kristalle des Milchzuckers enthalten 1 Mol. Wasser, welches erst bei 130° entweicht. Verdampft man jedoch die wässerige Milchzuckerlösung im Wasserbade zur Trockne, so resultiert derselbe direkt im wasserfreien Zustande.

Der kristallisierte Milchzucker löst sich bei 15° in 6 bis 7 Tln., bei 100° in etwa 2 Tln. Wasser. Der Milchzucker bildet leicht übersättigte Lösungen. In Äther und in absolutem Alkohol ist er unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung

zeigt nur schwach süßen Geschmack und nicht die Sirupskonsistenz gleich konzentrierter Lösungen von Rohrzucker. Der polarisierte Lichtstrahl wird durch dieselbe nach rechts abgelenkt, und zwar beträgt $[\alpha]_D$ bei 20^0 + 52,53° (Schmöger). Eine frisch bereitete Lösung des kristallisierten Milchzuckers zeigt eine wesentlich stärkere Rotation, als dies nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen derselben der Fall ist — Birotation — (α-Modifikation). Der bei 130° entwässerte Milchzucker zeigt nur unmittelbar nach dem Auflösen Birotation, nach einiger Zeit zeigt die Lösung normale Drehung (β-Modifikation). Umgekehrt verhält sich der durch Eindampfen von Milchzucker erhaltene wasserfreie Milchzucker, dessen Lösung anfangs ein geringeres, mit der Zeit wachsendes und allmählich auch bei + 52,53° konstant werdendes Drehungsvermögen besitzt (γ-Modifikation).

Bei 150 bis 160° geht der Milchzucker unter Gelb- bis Braunfärbung in Lactocaramel: $C^{12}H^{20}O^{10}$, über, welcher durch Wasser nicht wieder in Milchzucker verwandelt wird. Über 200° tritt Schmelzen und tiefer greifende Zersetzung ein.

Kalte konzentrierte Schwefelsäure verändert anfänglich den Milchzucker nicht — Unterschied vom Rohrzucker —, nach und nach, schneller beim Erwärmen, tritt unter Schwärzung Zersetzung ein. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht der Milchzucker in Galactose: $C^6H^{12}O^6$ (Lactose), und in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, über. Die gleiche Umwandlung bewirken auch andere verdünnte Mineralsäuren, ebenso Fermente, z. B. Emulsin. Salpeter-Schwefelsäure führt den Milchzucker in kristallisierenden, beim Erhitzen verpuffenden Salpetersäure-Milchzucker, z. B. $C^{12}H^{17}(NO^2)^5O^{11}$, über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure und Zuckersäure, sowie als weitere Oxydationsprodukte Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure[1]). Brom und Wasser oxydieren den Milchzucker in der Kälte zu sirupartiger Lactobionsäure: $C^{12}H^{22}O^{12}$, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gluconsäure (s. S. 564) und Galactose zerfällt; in der Wärme wird Milchzucker durch Brom und Wasser zu Galactonsäure: $C^6H^{12}O^7$ (s. S. 565) oxydiert.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert der Milchzucker einen Octacetyläther: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$; Schmelzp. 106°. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von Traubenzucker, Galactose und Essigsäureanhydrid.

Durch Kalilauge wird Milchzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller beim Erwärmen gebräunt. Über das Verhalten gegen Kalkmilch s. S. 564. Löst man 0,5 bis 0,7 g Milchzucker in 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. und senkt das Reagenzglas 15 bis 20 Minuten lang in heißes Wasser ein, so nimmt die Lösung eine krapp-

[1]) Diese Reaktion kann dazu dienen, Milchzucker oder Galactose im Harn nachzuweisen. Man dampfe 100 ccm Harn mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auf dem Wasserbade bis zu 20 ccm ein und lasse dann erkalten: Ausscheidung eines weißen, kristallinischen, bei 210° schmelzenden Pulvers.

rote Farbe an. Diese Färbung tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur auf, wenn die Lösung 8 bis 14 Tage lang stehen bleibt. Maltose liefert die gleiche Reaktion (Wöhlk).

Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Milchzucker in essigsaurer Lösung zu gelbem, bei 200° schmelzendem Phenyllactosazon: $C^{12}H^{20}O^9(N^2H.C^6H^5)^2$. Von reiner Bierhefe wird Milchzucker nicht in Gärung versetzt, dagegen tritt alkoholische Gärung durch eine besondere, als Milchzuckerhefe bezeichnete Hefeart, sowie durch Schizomyceten ein, indem zuvor Traubenzucker und Galactose gebildet werden. Bei dieser Gärung wird jedoch neben Alkohol auch Milchsäure erzeugt: Kumys.

Die Verbindungen, welche der Milchzucker mit Basen eingeht, wie z. B. mit Kalium, Natrium, Baryum und Blei, sind nur wenig bekannt. Auf alkalische Kupferlösung, auf alkalische Wismuttartratlösung, sowie auf ammoniakalische Silberlösung wirkt der Milchzucker, ähnlich dem Traubenzucker, reduzierend ein. Kupferacetatlösung wird erst nach anhaltendem Kochen reduziert. Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht.

Spez. Gew. wässeriger Milchzuckerlösungen bei 20° nach Schmöger.

Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ Proz.	Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ Proz.	Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ Proz.	Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ Proz.
1,0072	2,355	1,0376	10,16	1,0666	17,27	1,1233	30,18
1,0157	4,582	1,0424	11,43	1,0783	20,05	1,1341	32,46
1,0181	5,211	1,0566	14,85	1,0939	23,63	1,1492	35,77
1,0301	8,307	1,0611	15,95	1,1033	25,68	1,1513	36,08

Anwendung. Der Milchzucker findet ausschließlich arzneiliche Anwendung.

Quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.

Bei der quantitativen Bestimmung des Milchzuckers mittels Fehlingscher Kupferlösung ist die Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung kaum von merklichem Einfluß auf das Reduktionsvermögen. Die Reduktion ist jedoch nur dann eine vollständige, wenn die Mischung aus der Kupfer- und der Milchzuckerlösung sechs Minuten lang gekocht wird. Letzterer Umstand macht das gewöhnliche maßanalytische Bestimmungsverfahren zu einer sehr zeitraubenden Operation. Mit Hilfe nachstehender Bestimmungsmethoden lassen sich innerhalb kurzer Zeit jedoch leicht genaue Resultate erzielen.

a) Gewichtsanalytisch. 25 ccm einer Durchschnittsprobe gut umgeschüttelter Milch werden in einem 500 ccm-Kolben mit 400 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, eine kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten bis auf 500 ccm verdünnt und die so erzielte Flüssigkeit alsdann durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Von letzterer Flüssigkeit mischt man in einem Becherglase 100 ccm

= 5 ccm der ursprünglichen Milch mit 50 ccm Fehlingscher Kupferlösung (s. S. 970), kocht die Mischung mit aufgelegtem Uhrglase sechs Minuten lang, sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort auf einem Asbestfilter oder auf einem kleinen Papierfilter, wäscht es mit heißem Wasser sorgfältig aus und glüht es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom (s. Traubenzucker). Aus der Menge des auf diese Weise gefundenen metallischen Kupfers läßt sich an der Hand nachstehender, von F. Soxhlet aufgestellter Tabelle leicht die in 5 ccm der ursprünglichen Milch enthaltene Milchzuckermenge ($C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$) berechnen.

Die Menge des reduzierten Kupfers kann auch hier indirekt nach Rupp und Lehmann (s. S. 977) ermittelt werden.

Cu mg	Milchzucker mg	Cu mg	Milchzucker mg	Cu mg	Milchzucker mg	Cu mg	Milchzucker mg
105	75,3	180	131,6	255	188,7	330	247,7
110	79,0	185	135,4	260	192,5	335	251,6
115	82,7	190	139,3	265	196,4	340	255,7
120	86,4	195	143,1	270	200,3	345	259,8
125	90,1	200	146,9	275	204,3	350	263,9
130	93,8	205	150,7	280	208,3	355	268,0
135	97,6	210	154,5	285	212,3	360	272,1
140	101,3	215	158,2	290	216,3	365	276,2
145	105,1	220	161,9	295	220,3	370	280,5
150	108,8	225	165,7	300	224,4	375	284,8
155	112,6	230	169,4	305	228,3	380	289,1
160	116,4	235	173,1	310	232,2	385	293,4
165	120,2	240	176,9	315	236,1	390	297,7
170	123,9	245	180,8	320	240,0	395	302,0
175	127,8	250	184,8	325	243,9	400	306,3

Die Zwischenwerte können leicht durch Rechnung ermittelt werden, s. S. 975.

Enthalten 5 ccm Milch z. B. 0,2169 g Milchzucker, so sind in 100 ccm Milch 4,338 g, in 100 g Milch (100 ccm Milch = 103 g) dagegen 4,21 g Milchzucker vorhanden:

$$103 : 100 = 4{,}338 : x;\ x = 4{,}21.$$

b) Maßanalytisch. 50 ccm einer Durchschnittsprobe gut durchgeschüttelter Milch werden in einem 250 ccm-Kolben mit 150 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, zur Abscheidung des Caseïns und Albumins kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten auf 250 ccm verdünnt und schließlich die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. 5 ccm letzterer Flüssigkeit entsprechen alsdann 1 ccm der ursprünglichen Milch. In fünf, etwa 3 cm weite Reagenzgläser (I bis V signiert) bringe man hierauf je 5 ccm zuvor frisch gemischter und auf ihre Brauchbarkeit geprüfter Fehlingscher Kupferlösung (s. S. 970), verdünne dieselbe mit einem gleichen Volum Wasser, füge aus einer Bürette zu (I) 3 ccm, zu (II) 3,5 ccm, zu (III) 4 ccm, zu (IV) 4,5 ccm und zu (V) 5 ccm obiger Milchflüssigkeit, stelle alsdann die Gläser auf ein Sandbad, erhitze zum Kochen und erhalte die Mischungen je sechs Minuten lang im Sieden. Hierauf überzeuge man sich, in welchem der

Reagenzgläser eine vollständige Reduktion der Kupferlösung eingetreten ist und in welchem noch nicht (s. S. 979), und suche alsdann das zur vollständigen Reduktion erforderliche Quantum obiger Milchflüssigkeit durch einen neuen Versuch unter Anwendung entsprechend kleinerer oder größerer Mengen davon genau zu ermitteln. War z. B. in (IV) vollständige, in (III) nur unvollständige Reduktion konstatiert, so muß mithin die Menge der erforderlichen Milchflüssigkeit zwischen 4 und 4,5 ccm liegen. Zur genauen Ermittelung derselben wiederhole man unter obigen Bedingungen den Versuch mit 4,1, 4,2, 4,3 und 4,4 ccm Milchflüssigkeit und konstatiere von neuem, wobei vollständige Reduktion eingetreten ist und wobei noch nicht. Angenommen, es sei hierbei die zur Reduktion erforderliche Menge Milchflüssigkeit als zwischen 4,1 und 4,2 ccm liegend, rund also zu 4,15 ccm gefunden, so würden hierin, da jedes Cubikcentimeter Fehlingscher Kupferlösung 0,00675 g Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, entspricht, $5 \times 0{,}00675 = 0{,}03375$ g Milchzucker enthalten sein. 100 ccm der ursprünglichen Milch = 500 ccm obiger Milchflüssigkeit enthalten somit 4,07 g:

$$4{,}15 : 0{,}03375 = 500 : x;\ x = 4{,}07,$$

oder 100 g der ursprünglichen Milch (100 ccm = 103 g Milch) 3,95 g Milchzucker:

$$103 : 100 = 4{,}07 : x;\ x = 3{,}95.$$

Prüfung des Milchzuckers. Der Milchzucker bilde farblose oder höchstens blaßgelbliche, kompakte Stücke oder ein rein weißes Pulver. Er löse sich in 6 bis 7 Tln. kalten Wassers zu einer farblosen, klaren, oder doch nur wenig trüben, nichts absetzenden, wenig süß schmeckenden, neutralen Flüssigkeit auf. Milchzucker mit saurer Reaktion und mehr oder minder ranzigem, unangenehmem Geruch werde verworfen.

Ein beträchtlicherer Gehalt an Rohrzucker oder Traubenzucker würde sich einesteils durch den stark süßen Geschmack anzeigen, den ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug derartigen Milchzuckers besitzt, anderenteils durch die Löslichkeit jener Beimengungen in Alkohol von 65 Proz. Übergießt man 1 g Milchzuckerpulver mit 10 g Alkohol von 65 Proz. (*Spiritus vini dilutus*), läßt eine halbe Stunde unter häufigem Umschütteln bei 15° stehen, filtriert alsdann und fügt dem Filtrat ein gleiches Volum absoluten Alkohols zu, so trete hierbei keine Trübung ein. Läßt man diese Mischung dann auf einem Uhrglase verdunsten, so verbleibt bei reinem Milchzucker nur ein sehr geringer Rückstand (0,03 g). Streut man ferner sehr fein gepulverten Milchzucker auf konzentrierte Schwefelsäure, so tritt bei einem reinen Produkt nach Verlauf von einer Stunde bei 15° noch kaum eine Färbung ein, während bei einem Gehalt an Rohr- oder Traubenzucker die Säure sich innerhalb jener Zeit mehr oder minder stark braunschwarz färbt.

Zum Nachweis des Rohrzuckers im Milchzucker kann auch die Seliwanowsche Reaktion (s. S. 985) dienen. Diese Reaktion kann hier in der Weise ausgeführt werden, daß man 1 g Milchzucker mit 0,1 g Resorcin, 1 ccm offizineller Salzsäure und 10 ccm Wasser etwa fünf Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Es trete keine Rotfärbung ein.

Der Aschengehalt des Milchzuckers übersteige 0,25 Proz. nicht.

Galactose: $C^6H^{12}O^6$ (Lactose, + Galactose, β-Galactose), entsteht neben Traubenzucker beim Kochen von Milchzucker, von Agar-Agar, von Caragheenschleim, von Lactosin, von Galactan, von Galactit (s. dort) mit verdünnter Schwefelsäure, sowie unter den gleichen Bedingungen, neben Mannose, aus Carubin (s. S. 956) und, neben Arabinose, aus *Gummi arabicum*. Galactose tritt, neben anderen Verbindungen, auch auf beim Erhitzen von

Torf mit verdünnter Schwefelsäure (Tollens, v. Feilitzen), sowie bei der hydrolytischen Spaltung des Xanthorhamnins (Tanret), des Robinins (Waliaschko) und der Cerebroside. Die Galactose kristallisiert aus Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 1 Mol. H^2O in farblosen, prismatischen, bei 166 bis 170° schmelzenden Prismen, welche sich leicht in Wasser zu einer rechtsdrehenden ($[\alpha]_D = +81{,}4$ bis $81{,}7^0$), süß schmeckenden Flüssigkeit lösen. Eine frisch bereitete Galactoselösung zeigt ein stärkeres Drehungsvermögen als eine Lösung, die einige Zeit gestanden hat. In Alkohol ist die Galactose fast unlöslich. Sie reduziert alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. 1 ccm unverdünnter Fehlingscher Lösung entspricht unter den auf S. 979 angegebenen Bedingungen 0,005106 g, 1 + 4 verdünnt 0,005322 g Galactose. Salpetersäure führt sie in Schleimsäure und Oxalsäure, naszierender Wasserstoff in Dulcit über. Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Galactose zu Phenylgalactosazon: $C^6H^{10}O^4(N^2H \cdot C^6H^5)^2$, welches bei 193° schmilzt. Im reinen Zustande vergärt die Galactose mit reiner Hefe äußerst langsam, rasch dagegen bei Gegenwart von Traubenzucker, Fruchtzucker oder Nährlösung (Hefeabkochung).

Nach Tanret existiert die Galactose in drei, als α-, β- und γ-Galactose bezeichneten Modifikationen, welche sich durch die Stärke des Drehungsvermögens unterscheiden, jedoch leicht in die im vorstehenden beschriebene β-Galactose übergehen.

Wird Galactose in wässeriger, 20prozentiger Lösung mit Kalihydrat (3 Proz. vom Gewicht der Galactose) 3 Stunden lang auf 70° erwärmt, so geht dieselbe in Galtose, d-Tagatose und ψ-Tagatose über (de Bruyn, v. Ekenstein).

Galtose: $C^6H^{12}O^6$, ist nur als undeutlich süß schmeckender, fast inaktiver Sirup bekannt. Nicht gärungsfähig.

d-Tagatose: $C^6H^{12}O^6$, bildet farblose, ziemlich süß schmeckende Kristalle vom Schmelzpunkt 124°. Nicht gärungsfähig; liefert die Seliwanowsche Ketosenreaktion (s. S. 985).

ψ-Tagatose: $C^6H^{12}O^6$ (l-Sorbose), schmilzt bei 156°. Dieselbe vergärt sehr langsam mit Hefe. Mit Resorcin und Salzsäure liefert sie eine Violettfärbung.

Galactochloralose: $C^8H^{11}Cl^3O^6$, wird entsprechend der Chloralose (s. S. 968) dargestellt. Perlmutterglänzende, bei 202° schmelzende Blättchen, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Links(—)-Galactose: $C^6H^{12}O^6$, entsteht bei der Gärung der inaktiven Galactose durch Bierhefe. Kristallkrusten, die bei 162 bis 163° schmelzen. Nicht gärungsfähig. Das Osazon schmilzt bei 193 bis 195°. Die inaktive (0)-Galactose: $C^6H^{12}O^6$, wird bei der Reduktion des inaktiven Galactonsäureanhydrids (s. S. 565) mit Natriumamalgam, sowie durch Hydrolyse des Chagnalgummis (neben Xylose) erhalten. Kristallkrusten, die bei 140 bis 142° schmelzen. Das Osazon schmilzt gegen 206° (E. Fischer).

Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Die Maltose findet sich im Harn bei Pankreaserkrankung und in der frischen Leber. Dieselbe entsteht neben Dextrin und Isomaltose bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke (Dubrunfaut, Sullivan u. a.), sowie von ungeformten Fermenten (Ptyalin, Pankreas, Diastase), auf Glycogen (neben Isomaltose), s. S. 946 u. 982 (E. Külz). Zu ihrer Darstellung verfährt man nach F. Soxhlet in folgender Weise: 2 kg Kartoffelstärke werden mit 9 Liter Wasser (zunächst kalt angerührt) im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60 bis 65° abgekühlt ist, rührt man den bei 40° bereiteten Aufguß von 120 bis 140 g lufttrockenen Malzes ein und erhält eine Stunde lang auf der angegebenen Temperatur.

Hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtriert heiß und dampft das Filtrat in flachen Schalen zur Sirupsdicke ein. Diesen Sirup kocht man mehrere Male mit Alkohol von 90 Proz. aus, destilliert alsdann den größten Teil des Alkohols ab, verdampft den Destillationsrückstand zum Sirup und rührt in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits fertiger kristallisierter Maltose ein. Nach drei bis fünf Tagen erstarrt alsdann der braune Sirup zu einer steifen Kristallmasse, aus der die Maltose durch Anreiben mit Methylalkohol, Absaugen der Mutterlauge, Auswaschen der zurückbleibenden Kristalle mit Methylalkohol und schließliche Umkristallisation derselben aus Alkohol von 80 Proz. rein erhalten wird. Ist man zur Einleitung der Kristallisation nicht im Besitze von etwas fertiger, kristallisierter Maltose, so extrahiere man eine Probe des ursprünglichen Sirups, nachdem letzterer zuvor ein- bis zweimal mit Alkohol von 90 Proz. ausgekocht war, mit absolutem Alkohol, verdampfe letztere Lösung zum dünnen Sirup und überlasse diesen in dünner Schicht der Kristallisation.

Die Maltose bildet harte, aus feinen Nadeln bestehende Kristallmassen von süßem Geschmack. Ihre wässerige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts; nach Meissl für wasserfreie Maltose $[\alpha]_D = +140{,}6^0$ bei 15^0 für Lösungen von 20 Proz. Fehlingsche Kupferlösung wird durch Maltose langsamer reduziert als durch Traubenzucker und Invertzucker, schneller aber als durch Milchzucker. 1 ccm Fehlingscher Lösung entspricht unverdünnt 0,00778 g, mit 4 Vol. Wasser verdünnt 0,00740 g wasserfreier Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Auf das Barfoedsche Reagens (s. S. 955) ist sie ohne Einwirkung (Unterschied vom Traubenzucker). Durch Hefe wird sie direkt in alkoholische Gärung übergeführt. Verdünnte Schwefelsäure führt sie in Traubenzucker über. Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Maltose zu Phenylmaltosazon: $C^{12}H^{20}O^9(N^2H \cdot C^6H^5)^2$, welches bei 206^0, nach anderen Beobachtungen bei 190^0 schmilzt.

Für technische Zwecke kommt die Maltose in sirupartiger Gestalt: Malzzucker, in den Handel.

Spez. Gew. wässeriger Maltoselösungen bei $17{,}5^0$ nach Salomon:

$C^{12}H^{22}O^{11}$ Proz.	Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11}$ Proz.	Spez. Gew.	$C^{12}H^{22}O^{11}$ Proz.	Spez. Gew.
1	1,0039	15	1,0583	30	1,1155
5	1,0195	20	1,0774	35	1,1344
10	1,0390	25	1,0965	40	1,1532

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Maltose mischt man 30 ccm Kupfersulfat- und 30 ccm Seignettesalzlösung (s. S. 970) in einem Becherglase, erhitzt zum Sieden, fügt 25 ccm etwa einprozentiger Maltoselösung zu und kocht vier Minuten. Das ausgeschiedene Kupferoxydul ist sofort zu sammeln, als Kupfer, wie unter Traubenzucker angegeben ist, zu wägen oder indirekt auf maßanalytischem Wege nach Rupp und Lehmann (s. S. 977) zu bestimmen und auf Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, nach nachstehender, von E. Wein angegebener Tabelle zu berechnen.

Die Zwischenwerte sind leicht durch Rechnung zu ermitteln, s. S. 975.

Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, soll in geringer Menge im normalen Harn (Baisch, Lemaire), im Blut und in den Muskeln (Pavy, Glau), sowie in der frischen Hundeleber (Röhmann, Spitzer) vorkommen. Dieselbe bildet nach Scheibler den Hauptbestandteil des sogenannten Gallisins

Maltosetabelle von E. Wein.

Cu mg	$C^{12}H^{22}O^{11}$ mg	Cu mg	$C^{12}H^{22}O^{11}$ mg	Cu mg	$C^{12}H^{22}O^{11}$ mg	Cu mg	$C^{12}H^{22}O^{11}$ mg
30	25,3	100	86,6	170	149,4	240	211,8
35	29,6	105	91,0	175	153,8	245	216,3
40	33,9	110	95,5	180	158,3	250	220,8
45	38,3	115	99,9	185	162,7	255	225,3
50	42,6	120	104,4	190	167,2	260	229,8
55	47,0	125	108,9	195	171,6	265	234,3
60	51,3	130	113,4	200	176,1	270	238,8
65	55,7	135	117,9	205	180,5	275	243,3
70	60,1	140	122,4	210	185,0	280	247,8
75	64,5	145	126,9	215	189,5	285	252,2
80	68,9	150	131,4	220	193,9	290	256,6
85	73,2	155	135,9	225	198,4	295	261,1
90	77,7	160	140,4	230	202,9	300	265,5
95	82,1	165	144,9	235	207,4	305	269,9

(s. S. 964), sowie des in dem Bier enthaltenen Zuckers (Lintner). Sie entsteht, neben Maltose, bei Hydrolyse der Stärke und des Glycogens durch Fermente (s. S. 923, 946 und 982), sowie bei 15stündigem Stehen einer Lösung von 1 Tl. Traubenzucker in 4 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. bei 15° (E. Fischer). Amorphe, zerfließliche, stark rechtsdrehende (fast ebenso stark wie Maltose) Masse, welche durch weitere Einwirkung von Diastase in Maltose übergeht. Gärt nur schwierig durch Bierhefe, gar nicht durch Saazer Hefe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht Isomaltose in Traubenzucker über. Reduziert Fehlingsche Kupferlösung, und zwar entsprechen 100 Tle. Isomaltose in dem Reduktionsvermögen 80 Tln. Maltose. Phenylhydrazinacetat erzeugt gelbes, bei 150 bis 153° schmelzendes Isomaltosazon: $C^{12}H^{20}O^{9}(N^{2}H{-}C^{6}H^{5})^{2}$.

Bestimmung des Zuckers im Bier. Der im normalen Bier enthaltene unvergorene Zucker besteht der Hauptmenge nach aus Isomaltose und etwas Maltose. Um diesen Zuckergehalt zu ermitteln, dampfe man 100 ccm Bier auf die Hälfte ein, verdünne nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum und bestimme in der klar filtrierten Flüssigkeit den vorhandenen Zucker, wie es im vorstehenden für Maltose angegeben ist. Die gefundene Kupfermenge werde nach der Weinschen Tabelle auf Maltose berechnet.

Diese Bestimmungsmethode des Zuckergehaltes im Bier ist jedoch nur eine annähernde, da einesteils der darin enthaltene Zucker nur zum kleinen Teil aus Maltose besteht und andernteils das Bier noch andere Substanzen, besonders Dextrine, enthält, welche ebenfalls reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung einwirken. Die bei obiger Bestimmung erhaltenen Werte entsprechen daher der Summe von Zucker und etwas Dextrin, ausgedrückt in Maltoseprozenten. Etwas genauer werden die betreffenden Resultate, wenn man zuvor die Dextrine abscheidet, und zwar entweder in der auf S. 940 angegebenen Weise, oder indem man die auf die Hälfte eingedampften 100 ccm Bier mit so viel Bleiessig versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt, dann zu 100 ccm wieder verdünnt, nach dem Absetzen filtriert, das Filtrat durch $H^{2}S$ entbleit, abermals filtriert und hierauf erst, nach Entfernung des $H^{2}S$ durch CO^{2}, den Zucker, wie oben angegeben, bestimmt.

Methyl-Oxypyron: $C^6H^6O^3$ [Methyl-Pyrokomensäure (siehe S. 761 und 762)], wird bei der Caramelisierung des Malzes: Maltol, vielleicht als Zersetzungsprodukt der Maltose oder Isomaltose gebildet (Brand, Kiliani). Dasselbe findet sich bis zu 0,5 Proz. auch in den Nadeln der Weißtanne (Feuerstein), sowie in der Rinde von *Larix europaea*: Larixinsäure (Peratoner, Tamburello). Das Methyl-Oxypyron kann den kondensierten Röstgasen, sowie auch der Bierwürze durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Farblose, geruchlose, sublimierbare, bei 148° schmelzende Kristalle von sehr schwach saurer Reaktion, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in heißem Wasser, in Alkohol und in Äther, unlöslich in Petroleumäther. Mit Eisenchlorid liefert Maltol intensiv violette Färbung, dagegen erzeugt Millonsches Reagens in der siedenden wässerigen Lösung keine Rotfärbung (Unterschied von der Salicylsäure).

Mycose oder **Trehalose:** $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\,H^2O$, kommt vor im Mutterkorn (Wiggers, Mitscherlich), in einigen Pilzen: *Fungus Sambuci*, *Agaricus muscarius*, *Lactarius piperatus*, *Boletus edulis* (Müntz, Bourquelot, Winterstein), sowie in der von Echinopsarten stammenden orientalischen Trehalamanna (Böning). Sie bildet glänzende, rhombische, sehr süß schmeckende Kristalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Sie reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Verdünnte Säuren und Fermente führen sie in Traubenzucker, Salpetersäure in Zuckersäure und Oxalsäure über. Schmilzt wasserhaltig bei 101°, wasserfrei bei 210°. Gärt schwierig mit Hefe.

Cyclamose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, soll sich als Zucker in *Cyclamen europaeum* finden. Linksdrehend (Michaud).

Agavose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, ist nach Michaud und Tristan eine in den Stengeln der *Agave americana* vorkommende, optisch inaktive (?), reduzierend wirkende Zuckerart benannt worden. Die Agavose ist vielleicht identisch mit Rohrzucker.

Stachyose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 3\,H^2O$ [1]), findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera*, sowie in der Wurzel von *Lamium album* (Piault). Tafelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche, nicht reduzierend wirkende Kristalle. Rechtsdrehend, für zehnprozentige Lösung der wasserhaltigen Stachyose $[\alpha]_D = +\,133{,}5°$. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galactose, Traubenzucker und Fruchtzucker über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure (E. Schulze, v. Planta).

Melitose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 5\,H^2O$ (Raffinose, Gossypose, Melitriose), bildet den Hauptbestandteil der australischen, von verschiedenen Eucalyptusarten abstammenden Manna (Berthelot). Sie findet sich ferner in den Baumwollensamen (Ritthausen, Böhm), in der Gerste (O'Sullivan), in den Weizenkeimen (Richardson, Crampton), in *Taxus baccata* (Hérissey, Lefèvre) und in den Zuckerrüben (Loiseau, Scheibler, v. Lippmann, Tollens u. a.). Da die Melitose bei Gegenwart von Rohrzucker leichter löslich ist als der Rohrzucker selbst, so häuft sie sich in der Melasse an und kristallisiert daraus mit den sogenannten Nachprodukten aus. Die Zuckerkristalle erscheinen durch diese Beimengung von Melitose eigentümlich zugespitzt und erhalten ein stärkeres Drehungsvermögen — Pluszucker —.

Zur Darstellung der Melitose zieht man die Baumwollensamenpreßkuchen bei 60 bis 70° mit Alkohol von 80 Proz. aus, verdunstet den Auszug und befreit den Rückstand durch Schütteln mit Äther von Fett. Die wässerige

[1]) Nach C. Tanret identisch mit Manneotetrose, s. S. 1017.

Lösung des Rückstandes wird hierauf mit etwas Bleiessig versetzt, filtriert, durch H^2S entbleit und dann zum dicken Sirup eingedampft. Beim Stehen bei 0 bis 3° scheidet sich allmählich die Melitose aus, die durch Abpressen und Auswaschen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Melitose bildet weiße, wenig süß schmeckende, feine Nadeln, die sich 1 : 6 in Wasser, wenig in Alkohol lösen. 100 ccm absoluten Methylalkohols lösen dagegen 9,5 g wasserfreier Melitose: Unterschied vom Rohrzucker. Bei 100° verliert sie langsam das Kristallwasser. Wasserfrei schmilzt Melitose bei 118 bis 119°. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = + 104{,}5^0$, bei 20°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, gärt jedoch sehr leicht mit Hefe, unter Abspaltung von Eucalin: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert Melitose Schleimsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst Fruchtzucker und Eucalin, welches dann weiter in Galactose und Traubenzucker übergeht.

Durch Emulsin wird Melitose in Rohrzucker und Galactose gespalten (Neuberg).

Zum Nachweis von Melitose im Rohrzucker dampfe man nach Tollens 5 g davon mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 im Wasserbade auf ein Drittel des ursprünglichen Volums ein und verdünne nach dem Erkalten mit etwas Wasser: allmähliche Ausscheidung von Schleimsäure (22 bis 23 Proz. vom Gewichte der Melitose).

Melezitose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 2\ H^2O$, findet sich in der von *Pinus larix* abgesonderten Manna von Briançon (Berthelot), in einer von *Alhagi Maurorum* ausgeschiedenen indischen Manna (Villiers), sowie in der Manna von Turkestan (Alekhin). Sie bildet kleine, harte, glänzende, in Wasser $1 : 2^1/_2$ lösliche, stark süß schmeckende Kristalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Für eine p-proz. wässerige Lösung der wasserhaltigen Melezitose ist $[\alpha]_D = + 83^0 + 0{,}07014 \cdot p$. Fehlingsche Kupferlösung wird durch Melezitose nicht reduziert. Mit Hefe gärt sie sehr schwer. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure von 20 Proz. wird zunächst Traubenzucker und Turanose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, gebildet, welche schließlich in Traubenzucker und Fruchtzucker übergeht. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Melezitose schmilzt wasserfrei bei 146 bis 148°.

Gentianose: $C^{18}H^{32}O^{16}$, findet sich in der Wurzel von *Gentiana lutea* (A. Meyer). Täfelchen, die bei 210° schmelzen. Rechtsdrehend. Reduziert Fehlingsche Kupferlösung nicht, gärt aber mit Hefe. Durch Einwirkung von Invertin zerfällt die Gentianose in Fruchtzucker und kristallisierbare rechtsdrehende Gentiobiose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht letztere in Traubenzucker über. Durch Oberhefe wird Gentiobiose nicht verändert (Bourquelot, Hérissey).

Manninotriose: $C^{18}H^{32}O^{16}$, ist neben Manneotetrose: $C^{24}H^{42}O^{21}$, in der *Manna in lacrimis* und in der gewöhnlichen Manna (15 Proz.) enthalten (C. Tanret). Sie kristallisiert aus absolutem Alkohol in schwach doppeltbrechenden, gegen 150° schmelzenden Körnern. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 167^0$; sehr leicht löslich in Wasser. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in 2 Mol. Galactose und 1 Mol. Traubenzucker gespalten.

Manneotetrose: $C^{24}H^{42}O^{21} + 4\ H^2O$ (aus Alkohol von 90 Proz.), bildet farblose, klinorhombische Kristalle, die bei 140° erweichen und gegen 170° schmelzen. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 150^0$ (wasserfrei); leicht löslich in Wasser. Durch Hefe wird sie in Fruchtzucker und Manninotriose gespalten.

Nicht gärungsfähige Zucker.

Von den durch Bierhefe weder direkt noch indirekt vergärbaren Zuckerarten sind im vorstehenden bereits —-Traubenzucker, +-Fruchtzucker, —-Mannose, —-Galactose, +- und —-Gulose, +- und —-Idose, Galtose, +-Tagatose und Talose angeführt worden. Im Anschluß hieran mögen im nachstehenden noch einige andere, zuckerartige, nicht gärungsfähige Stoffe besprochen werden.

Sorbose: $C^6H^{12}O^6$ (Sorbinose, Sorbin), kommt im Safte der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), sowie im Safte der Rosaceenfrüchte anscheinend nicht präformiert vor, sondern wird erst bei langem Stehen desselben, unter Mitwirkung von Sorbosebakterien (*Bacterium xylinum*), vielleicht durch Oxydation des Sorbits: $C^6H^{14}O^6$, gebildet (A. Freund). Die Sorbose bildet farblose, leicht lösliche, süß schmeckende Kristalle, deren Lösung linksdrehend ist: $[\alpha]_D = -43{,}4^0$. Sie reduziert alkalische Kupferlösung. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht zunächst Aposorbinsäure (s. S. 607), bei weiterer Einwirkung Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Sorbit: $C^6H^{14}O^6$ (s S. 314). Das Sorbinosazon schmilzt bei 163°. Die Sorbose liefert die Seliwanowsche Ketosenreaktion (s. S. 985).

Quercin: $C^6H^{12}O^6 + x\,H^2O$, soll sich nach Vincent und Delachanal in den Mutterlaugen der Quercitdarstellung aus Eicheln finden. Farblose, leicht verwitternde, hexagonale Prismen, die bei 342° schmelzen. Optisch inaktiv; nicht gärungsfähig. Das Quercin löst sich in Wasser 1 : 66, reduziert Fehlingsche Kupferlösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung.

Eucalin: $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Melibiose), tritt als Spaltungsprodukt der Melitose auf, wenn letztere mit Hefe vergoren wird. Sirupartige, rechtsdrehende Masse, welche sich jedoch nach A. Bau auch in monokline, bei 84 bis 85° schmelzende Kristalle: $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\,H^2O$, überführen läßt. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker und Fruchtzucker gespalten.

Eine dem Eucalin sehr ähnliche, vielleicht sogar damit identische Zuckerart wird gebildet bei der Einwirkung von β-Acetochlorgalactose (aus Galactose, entsprechend der β-Acetochlorglucose, s. S. 966, darstellbar) auf Glucosenatrium in verdünnt alkoholischer Lösung bei 0° (E. Fischer, Armstrong). Diese Reaktion hat auch zur Synthese anderer Disaccharide Verwendung gefunden.

Turanose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, entsteht neben Traubenzucker beim Erwärmen von Melezitose mit Essigsäure von 20 Proz. Kristallisiert aus absolutem Alkohol in kleinen, runden, durchsichtigen Körnern: $2\,C^{12}H^{22}O^{11} + C^2H^5.OH$, die bei 60 bis 65° schmelzen. Diastase, Emulsin und Hefe sind ohne Einwirkung auf die Turanose. Verdünnte Mineralsäuren spalten sie beim Kochen in Galactose und Traubenzucker (G. Tanret). Rechtsdrehend.

Heptosen, Octosen, Nonosen.

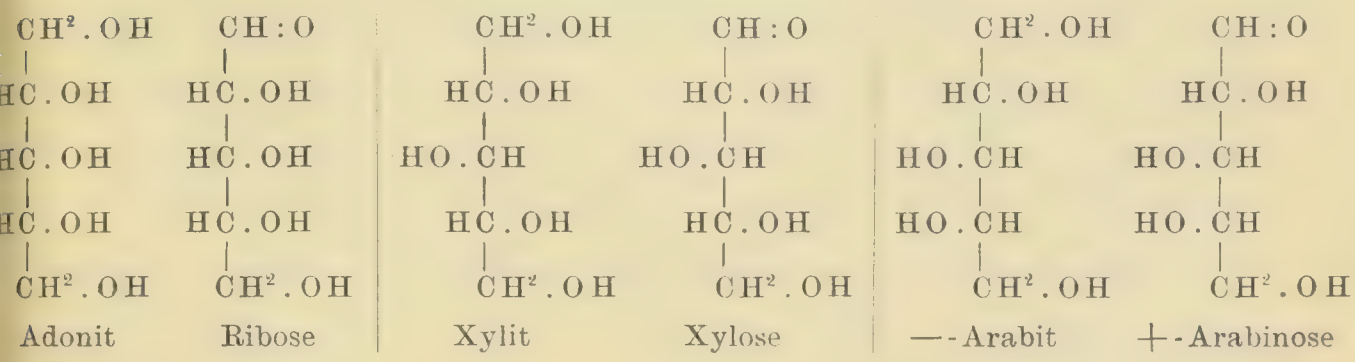
Monosaccharide (s. S. 957), welche mehr als sechs Atome Kohlenstoff enthalten, sind bisher in der Natur wenig aufgefunden worden[1]). Über ihre künstliche Darstellung aus den Hexosen siehe S. 960. Die auf diese Weise zunächst erhaltenen Heptosen lassen sich durch Wiederholung jener Reaktionen in Octosen bzw. Nonosen überführen.

---

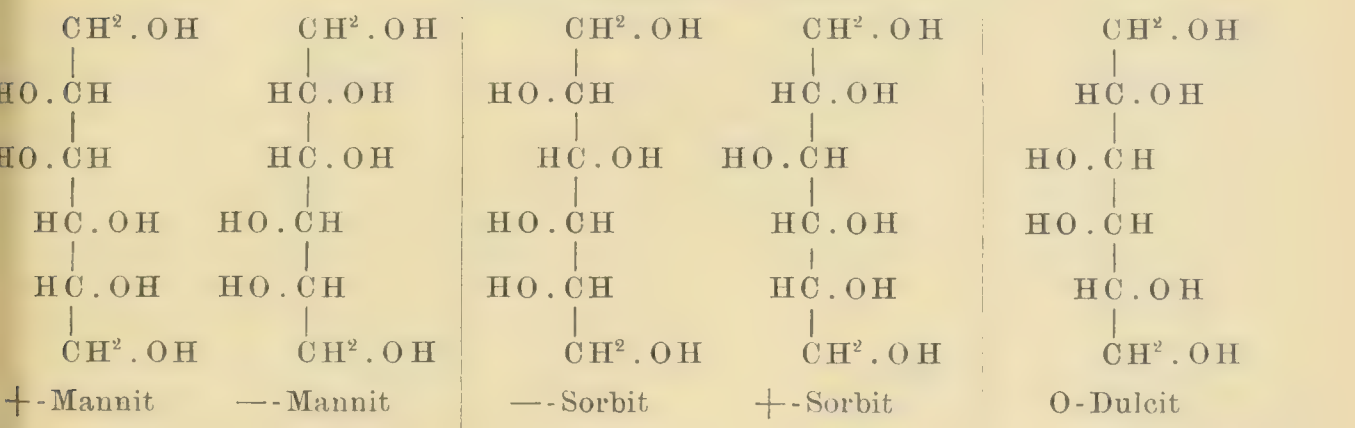
[1]) F. Rosenberger fand in einem diabetischen Harn eine Glucoheptose: $C^7H^{14}O^7$, welche ein bei 196° schmelzendes Osazon lieferte und dasselbe Linksdrehungsvermögen zeigte, wie die von Leo aus diabetischem Harn isolierte Laiose: $(CH^2O)^n$.

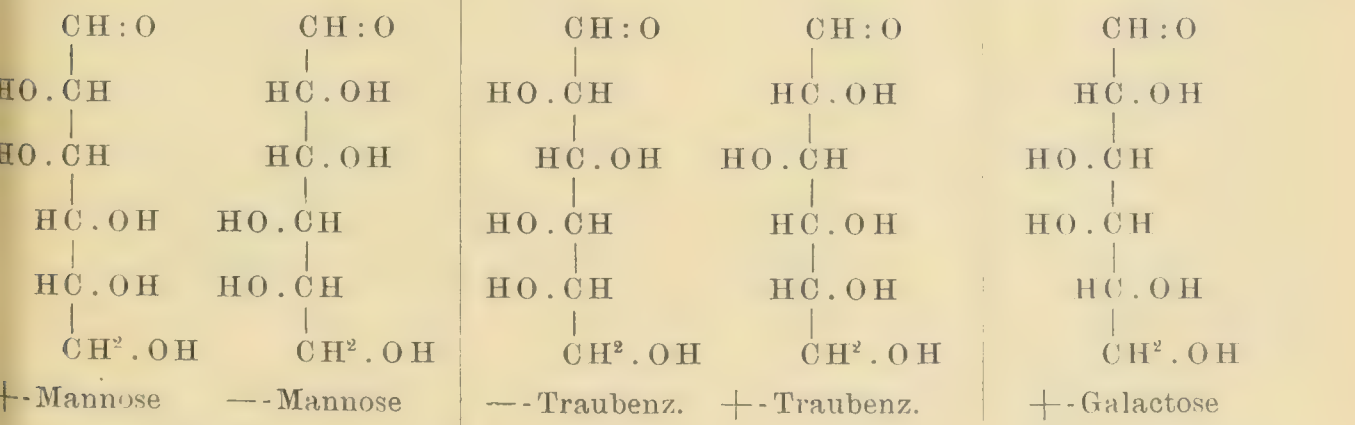
α-Glucoheptose: $C^7H^{14}O^7$, aus Glucose erhalten, bildet farblose, schwach süß schmeckende Kristalle, die in 10,5 Tln. kalten Wassers löslich sind und bei 180 bis 190° schmelzen. Das Osazon schmilzt bei 195°. Schwach linksdrehend. β-Glucoheptose: $C^7H^{14}O^7$, neben α-Glucoheptose entstehend, ist sirupartig. Glucooctose: $C^8H^{16}O^8 + 2H^2O$, kristallisiert in feinen

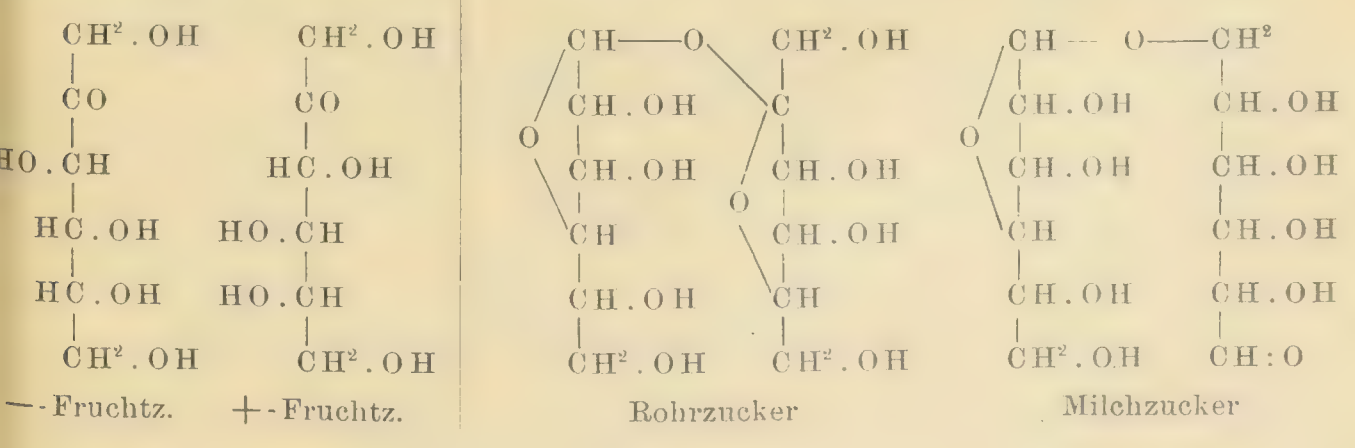
Pentite und Pentosen.



Hexite und Hexosen.







Nadeln; linksdrehend. Gluconononose: $C^9H^{18}O^9$, ist ein schwach rechtsdrehender Sirup.

Mannoheptose: $C^7H^{14}O^7$, aus +-Mannose dargestellt, bildet feine, rein süß schmeckende, bei 134° schmelzende Nadeln; stark rechtsdrehend. Mannooctose: $C^8H^{16}O^8$, ist ein schwach linksdrehender, rein süß schmeckender Sirup. Mannononose: $C^9H^{18}O^9$, bildet warzenförmige Kristallmassen; rechtsdrehend. Die Mannononose vergärt mit Bierhefe.

Perseose: $C^7H^{14}O^7$, entsteht aus Perseït (s. S. 315) durch Einwirkung von Sorbosebakterien. Dieselbe kristallisiert ähnlich wie der Traubenzucker. Linksdrehend; wirkt reduzierend. Das Osazon schmilzt bei 233° (G. Bertrand).

α-Galaheptose: $C^7H^{14}O^7$, aus Galactose, neben β-Galaheptose, gewonnen, bildet einen Sirup. β-Galaheptose kristallisiert in feinen, bei 190 bis 194° schmelzenden Nadeln. Linksdrehend. Galaoctose: $C^8H^{16}O^8 + H^2O$, bildet Blättchen vom Schmelzp. 110°. Linksdrehend.

Im vorstehenden haben noch die Konstitutionsformeln Platz gefunden, welche von Emil Fischer für die fünf- und sechsatomigen Alkohole und für die zu denselben in naher Beziehung stehenden Pentosen und wichtigsten Zuckerarten aufgestellt sind.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

POST'S

Chemisch-technische Analyse.

Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe für Handel u. Unterricht.

In dritter vermehrter und verbesserter Auflage
herausgegeben von

Prof. Dr. Bernhard Neumann
Grossherzoglich Technische Hochschule, Darmstadt

Zwei Bände. :: Mit 470 Abbildungen. :: Gr. 8.

Erster Band 1908

(XXIX u. 974 S.)
Preis geh. ℳ 23,50, geb. ℳ 25,—.

Daraus einzeln:

1. Heft. Preis Mark 4,80.

1. Wasser und Abwässer . . *J. H. Vogel*
2. Brennstoffe . . . . . *H. Langbein*
3. Pyrometrie . . . . . } *B. Neumann*
4. Rauch-, Heiz- u. Kraftgase }

2. Heft. Preis Mark 7,50.

5. Leuchtgas . . . . . *J. Becker*
6. Calciumcarbid und Acetylen *J. H. Vogel*
7. Erdöl, Teeröle. Paraffin, Montanwachs, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt . } *C. Engler* u. *L. Ubbelohde*
8. Fette, fette Öle, Glyzerin, Kerzen, Seifen . . . } *W. Fahrion*

3. Heft. Preis Mark 7,—.

9. Eisen . . . . . *A. Ledebur*
10. Metalle (außer Eisen) . . } *B. Neumann*
11. Metallsalze . . . . . }

4. Heft. Preis Mark 4,20.

12. Anorganische Säuren . . . *H. Benedict*
13. Soda . . . . . *W. Kolb*
14. Kalisalze . . . . . *Bokemüller*
15. Pottasche, Salpeter . . . . *E. Schaefer*
16. Brom . . . . . *Bokemüller*
17. Chlor, Chlorkalk . . . } *W. Kolb*
18. Schwefelnatrium, Antichlor, Tonerde, Aluminiumsulfat . . . . . }

Zweiter Band 1909

(XIV u. 1515 S.)
Preis geh. ℳ 37,50, geb. ℳ 40,—.

Daraus einzeln:

1. Heft. Preis Mark 5,50.

19. Kalk, Kalksandsteine, Zement und Gips . . . } Chem. Labor. f. Tonindustrie
20. Tonwaren . . . . . } *H. Seger* und
21. Glas, Glasuren . . . . } *E. Cramer*

2. Heft. Preis Mark 10,—.

22. Rübenzucker . . . . . *R. Frühling*
23. Stärke, Dextrin, Traubenzucker . . . . . *E. Parow*
24. Bier . . . . . { *H. Vogel* / *C. Bleisch*
25. Wein . . . . . *P. Kulisch*
26. Spiritus . . . . . *H. Hanow*
27. Essig, Holzgeist . . . . . *F. Rothenbach*

3. Heft. Preis Mark 10,—.

28. Handelsdünger u. Stallmist } *P. Wagner*
29. Bodenarten und Erntesubstanzen . . . . . }
30. Luft . . . . . *Ch. Nussbaum*
31. Ätherische Öle . . . . . *J. Helle*
32. Leder und Gerbstoffe . . . *M. Philip*
33. Leim . . . . . } *R. Kissling*
34. Tabak . . . . . }
35. Kautschuk und Guttapercha *Ed. Herbst*
36. Spreng- und Zündstoffe . . *H. Kast*

4. Heft. Preis Mark 12,—.

37. Steinkohlenteer . . . . } *G. Schultz*
38. Farbstoffe und zugehörige Industrien . . . . . }

∴ Verlangen Sie ausführlichen Prospekt kostenlos. ∴

Reine und angewandte Chemie; chemische Technologie.

Neuere und neueste Erscheinungen.

Bernthsen, Prof. Dr. A., ***Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.*** 10. Aufl., bearb. in Gemeinschaft mit **Dr. Ernst Mohr.** 1909. (XX u. 640 S.) gr. 8°. ℳ 12,—, geb ℳ 13,—

Euler, Prof. H., ***Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie.***

I. Teil: ***Das chemische Material der Pflanze.*** Mit einer Abbild. 1908. (X u. 239 S.) 8°. Geh. ℳ 6,—, geb. ℳ 7,—.

II. Teil: ***Die allgemeinen Gesetze des Pflanzenlebens*** und

III. Teil: ***Die chemischen Vorgänge im Pflanzenkörper.*** Mit 8 Abbild. 1909. (VIII u. 297 S.) 8°. Geh. ℳ 7,—, geb. ℳ 8,—.

J. G. Genteles Lehrbuch der Farbenfabrikation. Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben, zum Gebrauch für Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten. **3. umgearbeitete und stark vermehrte Auflage,** herausgegeben von **Dr. A. Buntrock.**

I. Band: ***Die Erdfarben.*** Mit 102 Abbildungen. 1906. (VIII u. 157 S.) 8°. Geh. ℳ 5,—.

II. Band: ***Die Mineralfarben.*** Mit 58 Abbildungen. 1909. (XII u. 454 S.) 8°. Geh. ℳ 10,—.

III. Band: ***Die Lackfarben.*** Mit Gesamtregister 1909. (VIII u. 189 S.) 8°. Geh. ℳ 5,—.

I—III in einem Leinenbande ℳ 22,—.

Henrich, Prof. Dr. Ferdinand, ***Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.*** Mit 7 Abbildungen. 1908. (XIV u. 294 S.) gr. 8°. ℳ 7,—. geb. ℳ 8,—.

Hoff, Prof. Dr. J. H. van 't, ***Die Lagerung der Atome im Raume.*** **3. umgearbeitete und vermehrte Auflage.** Mit 24 Abbildungen. 1908. (XV u. 147 S.) gr. 8°. ℳ 4,50

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von ***Rich. Meyer*** - Braunschweig. XVIII. Jahrgang 1908. 1909. (XII u. 587 S.) gr. 8°. In Leinwandband ℳ 19,—.

Lunge, Dr. Georg, ***Handbuch der Sodafabrikation*** und ihrer Nebenzweige.

II. Band: ***Sulfat, Salzsäure, Leblanc-Verfahren, Kaustische Soda.*** **3. Auflage.** Mit 326 Abbild. u. 9 Tafeln. 1909. (XVIII u. 868 S.) Geh. ℳ 34,—, geb. ℳ 36,60.

III. Band: ***Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor.*** Nachträge zu den ersten Bänden. **3. umgearb. Auflage.** Mit 185 Abbild. u. 3 Taf. 1909. XV, 641 S. gr. 8°. Geh. ℳ 24,—, geb. ℳ 26,—.

IV. Band: ***Die elektrolytischen Verfahren*** behandelnd, erscheint in Kürze.

(I. Band: ***Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation.*** **3. Auflage.** Mit 512 Abbild. 1903. (XXII u. 1117 S. u. 18 Taf.) Geh. ℳ 36,—. geb. ℳ 38,50.)

Marchlewski, Prof. Dr. L., ***Die Chemie der Chlorophylle*** und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffs. Mit 6 Abbild. und 7 Tafeln. 1909. (X u. 187 S.) gr. 8°. Geh. ℳ 10,—, geb. ℳ 11,—,

Posts Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe für Handel und Unterricht. Unter Mitwirkung zahlreicher Gelehrter in **3. Auflage** herausgegeben von **Prof. Dr. Bernhard Neumann.** Zwei Bände mit 470 Abbildungen. gr. 8°.

I. Band 1908. (XXIX u. 974 S.) gr. 8°. Geh. ℳ 23,50, geb. ℳ 25,—.

II. Band 1909. (XIV u. 1516 S.) gr. 8°. Geh. ℳ 37,50, geb. ℳ 40,—. (Soeben vollständig geworden.)

Rupe, Prof. Dr. H., ***Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.*** II. Teil 1909. (IX u. 236 S.) Geh. ℳ 10,—, geb. ℳ 11,—. (I. Teil 1900. (XII u. 322 S.) Geh. ℳ 8,—, geb. ℳ 9,—.)

Sackur, Dr. Otto, ***Die chemische Affinität und ihre Messung.*** Mit 5 Abbild. 1908. (VIII u, 129 S.) ℳ 4,—, geb. in Lnwd, ℳ 4,80. (Die Wissenschaft. Heft 24.)

Schmidt, Prof. Dr. Julius, ***Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit.*** 1908. (X u. 185 S.) ℳ 5,50, geb. in Lnwd. ℳ 6,20. (Die Wissenschaft. Heft 23.)

Schucht, L. ***Die Fabrikation des Superphosphats*** mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel. **3. Auflage.** Mit 4 Tafeln und 153 Abbild. 1909. (VIII u. 460 S.) gr 8°. Geh. ℳ 18,—, geb. ℳ 20,—.

Vageler, Dr. P., ***Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik.*** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. 1908. (VIII u. 132 S. u. 5 Tafeln.) ℳ 4,50, geb. in Lnwd. ℳ 5,20. (Die Wissenschaft. Heft 26.)

Werner, Prof. Dr. A., ***Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.*** **2. durchgesehene und vermehrte Auflage.** 1909. (XV u. 292 S.) ℳ 9,—, geb. in Lnwd. ℳ 10,—. (Die Wissenschaft. Heft 8.)